

3P-101

CoH の *ab initio* 計算における DK 相対論補正の奇妙な振舞

(産総研¹, NEC², お茶大理³) 長嶋 雲兵¹, 友成六美², 平野 恒夫^{1,3}

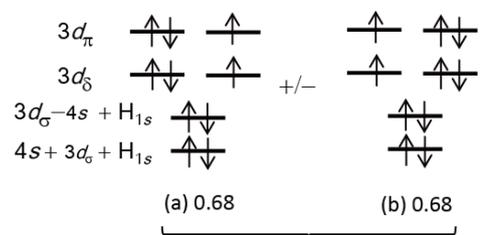
Strange Behavior of DK Relativistic Correction on the CoH *ab initio* Calculation

(AIST¹, NEC², Ochanomizu U.³) Umpei Nagashima¹, Mutsumi Tomonari², Tsuneo Hirano^{1,3}

CoH の電子構造に関しては、Slater 型基底関数を用いて非相対論の範囲で MR-SDCI+Q および MRCPA レベルの *ab initio* 計算を行い、実験値と良く対応する分子構造や分子定数を得て、その詳細を報告した¹⁾。既に、我々の研究を含めて、一般に、周期律表で Mn より右の第 1 列遷移金属原子を含む分子について「分光精度」の計算を行う場合には相対論補正をする必要があることが分かっている。CoH も例外ではないと考え 3 次の Douglas-Kroll (DK3) 相対論補正を行う *ab initio* 計算を行ったところ、極めて奇妙な結果を得たので、その理由を考察すると共に、DK3 の下での最も信頼出来る計算方法を模索したので報告する。計算は Gaussian 型基底関数 (GTF) を用い、 C_{2v} 対称の分子として、MOLPRO 2010.1 で行った。

我々の経験では、第 1 列遷移金属を含む分子の計算では、金属の 3d, 4s, 4p を active space とする no-core, full-valence の CASSCF を行って、その軌道を使った MR-SDCI+Q の計算を行い相対論補正を加えれば、ほぼ構造、振動数、双極子能率の実験値を再現出来ることが分かっている²⁾。CoH に関して、3 種類の DK3 で最適化された GTF を使って DK3 ハミルトニアンのもとで計算した結果が表 1 の (1), (2), (3) である。実験値と較べて明らかに結合距離が短かすぎるし、従って伸縮振動数も高すぎる値になっている。つまり、DK3 法の overshooting なのである。

一般に、相対論補正を施すと核上に分布を持つ遷移金属原子の s 軌道は収縮し、他の軌道は広がる。³Φ CoH の電子配置は図 1 に示すように、 C_{2v} 対称のもとでは、 B_1 と B_2 の 2 重縮退した状態として求



³Φ CoH B_1 : (a) + (b), B_2 : (a) - (b)

Table 1. Equilibrium structure and vibration frequency of ³Φ CoH at various levels of calculation.

Basis sets ^{a)}	Active space		DK or NR	DK or NR			
	CASSCF	MR-SDCI		$r_e / \text{\AA}$	$r_0 / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	ν / cm^{-1}
0) Exp. (<i>cf.</i> , Tomonari et al (2007) ¹⁾)				1.516	1.526	1925	1856
1) 5ZP ANO-RCC	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.507	1.523	2002	1965
2) aV5Z-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.507	1.523	2004	1973
3) Sap-aQZP-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.506	1.533	2010	1987
3) Sap-aQZP-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.506	1.533	2010	1987
4) Sap-aQZP-NR	3d,4s,4p	3d,4s,4p	NR	1.517	1.531	1923	1879
5) Sap-aQZP-DK	3s,3p,3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.516	1.522	1919	1845
6) Sap-aQZP-NR	3s,3p,3d,4s,4p	3d,4s,4p	NR	1.509	1.519	1970	1843

^{a)} Sap: Sapporo GTF

まり、それぞれが b_1 型の縮退した 2 個の配置関数の和と差として表される。Co と H を結びつけるのは、図 1 に示すように、Co の $4s-3d_g$ の混成軌道と H $1s$ との間の 2 個の結合性軌道であるため、相対論効果を取り入れた計算では、 $4s$ 軌道の収縮が顕著になって結局 Co-H 結合が短くなる。その上、 $3d$ 軌道が膨らんで $4s$ 電子を十分に遮蔽しないことも考えられる。Hydride 以外の第 1 列遷移金属を含む分子でも相対論効果を取り入れた計算では金属-配位子間の結合距離は短くなるが、hydride の場合のように金属の $4s$ 軌道が配位子の $1s$ 軌道と直接相互作用して結合が出来ていない場合は、相対論効果による結合距離の短小化はせいぜい 0.001 \AA 程度で、余り顕著ではない。

基底関数にも注意が必要である。一般に、相対論補正を行うためには、相対論のもとで最適化された基底関数を使用することが必要であり、非相対論計算を行うときは非相対論のもとで最適化された基底関数を使用することが必要である³⁾。Sapporo-GTF 基底関数ライブラリ⁴⁾には、両者が用意されているので、(3)と同じやりかたで、非相対論レベルの計算を行ったのが、表 1 の(4)である。奇妙なことに、相対論効果を無視した(4)の結果は結合距離、振動数の両者とも、実験値を極めて良く再現している。しかし、より低い近似の計算結果の方が、より正しく現実を再現しているということは、*ab initio* の原理に反している。つまり、偶発的な一致なのであろう。CoCN の基底状態 $^3\Phi$ の計算⁵⁾には、相対論効果の補正が必須だったので、(4)の結果を鵜呑みにしてはならない。

表 1 の(5)は、DK3 の近似のもとで、Co の内核の $3s$ 、 $3p$ を CASSCF の active space に入れて、 $3s$ と $4s$ 軌道を意図的に広げた結果である。今度は *ab initio* の原理通り、結合距離も振動数も実験値を良く再現している。この方法を非相対論的に行ったのが(6)であるが、結合距離、振動数は実験値とは乖離した結果になった。上記のように、非相対論計算では、full-valence の計算で充分なのである。

(5)の方法で、結合距離と振動数に関して実験値を再現出来たが、もう一つの重要な要素である電荷分布を反映している双極子能率の値はどうなっているのだろうか。よい *ab initio* 計算とはこの 3 者がともに正しい実験値を再現していなければならない。MR-SDCI 計算の波動関数の期待値としても求まる双極子能率は MR-SDCI 計算での CI 展開における truncation のため、必ずしも正しい双極子能率の値を示さない。エネルギー的に効かなくても、電荷分布に寄与する配置関数が切り捨てられている可能性があるからである。実験は Stark 効果で求めるので、それに対応したエネルギーの電場微分としての双極子能率を求めて見た。

方法 (3)、(4)、(5)、(6)の電場微分の双極子能率は、それぞれ、2.60 (2.68)、2.82 (3.00)、1.17 (2.74)、13.8 (3.40) D となり (括弧内には期待値を示す)、いずれも実験値⁶⁾の 1.88(8) D とは異なった値になっている (特に方法(6)はひどい結果になっている)。電荷分布には、荷電子の動的電子相関が効く筈なので、現時点で最も良い方法である (5)で、MR-SDCI の active space に Co の内核である $3s$ 、 $3p$ を加えた計算を試みている。これで、CASSCF と MR-SDCI の両方でバランスの取れた計算になる。膨大な CPU 負荷なので本要旨には間に合わないが、その結果に期待したい。

¹M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144307 (2007).

²T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, P. Jensen, *J. Molecular Spectrosc.*, **250**, 33 (2008).

³平野 恒夫, 長嶋 雲兵, Per Jensen, 第 5 回分子科学討論会, 1E20 (2011).

⁴<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do>

⁵T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *Mol. Phys.*, **105**, 599 (2007).

⁶H. Wang, X. Zhuang, T.C. Steimle, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114315 (2009).

3P102

焼き戻しアンブレラサンプリング法による

水溶媒中のマロンアルデヒドに関する理論的研究

(¹分子研, ²名大院理・物理, ³名大院理・構造生物研, ⁴名大院工・計算科学研)

森義治¹, 岡本祐幸^{2,3,4}

Theoretical study on malonaldehyde in aqueous solution by simulated tempering umbrella sampling

(¹Institute for Molecular Science, ²Dept. of Phys., Nagoya Univ., ³Structural Biology Research Center, Nagoya Univ., ⁴Center for Computational Science, Nagoya Univ.)

Yoshiharu MORI¹ and Yuko OKAMOTO^{2,3,4}

【序】

分子の性質を理解すること、特に化学結合の解離や生成の反応機構を理解することは重要である。このような反応機構を分子シミュレーションにより理解したい。しかしながら量子力学を用いた第一原理計算を含む分子シミュレーションは非常に高いコストを要する。つまり長時間のシミュレーションを実行することが難しく、反応を理解するために十分な統計量をとることが困難である。このようなことから、短いシミュレーション時間で効率よくサンプルをとる方法を用いる必要がある。

そのような方法として、われわれは拡張アンサンブル法とよばれる一連のシミュレーション手法を開発してきた。これらの方法においては通常のシミュレーションよりも短い時間で多くの構造空間を探索することを可能とする。

本研究では特定の化学反応を起こしやすくする拡張アンサンブル法、焼き戻しアンブレラサンプリング法、を提案し、その方法を実際の分子系のシミュレーションに適用した。この拡張アンサンブル法においては、設定した反応座標に関して複数のアンブレラポテンシャル間のランダムウォークを実現する。このことから、反応経路の安定状態だけではなく遷移状態も十分にサンプリングできることが期待される。

【方法】

反応座標に関する拡張アンサンブルシミュレーションをテストするために、水中のマロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応に関する第一原理シミュレーションを実行した。以上の計算を実行するために、計算プログラムとして CP2K (ver. 2.1) を用いた。計算の系としてマロンアルデヒドと水分子 71 個を用いた (総原子数: 231)。

第一原理分子動力学シミュレーションは KS-DFT における Born-Oppenheimer ダイナミクスにより行った。交換相関汎関数として BLYP を用いた。系の温度は 300 K とし、温度制御法として Nosé-Hoover 法を用いた。初期条件が異なる独立な 4 つのシミュレーションを実行し、それぞれのシミュレーション時間として 50 ps を設定した（総シミュレーション時間：200 ps）。また拡張アンサンブル法で用いる反応座標として、プロトン移動反応に関与する水素原子と酸素原子間の距離の差を用いた。その反応座標に関するアンブレラポテンシャルを 11 個用意し、それらのポテンシャル間のランダムウォークを実現させるようにした。

【結果】

本計算はアンブレラポテンシャルに関する焼き戻し法を用いた分子動力学シミュレーションであるので、シミュレーションの間はそのポテンシャル間をランダムウォークする。その結果として、水素原子は一方の酸素原子から別の酸素原子に移動する反応を繰り返すことになり、反応座標も対応した時間発展をするはずである。実際のシミュレーションにおいて、反応座標はランダムウォークをしており、化学反応経路に沿った構造を十分にサンプルできた。

以上のように反応経路に沿ったサンプルを十分に得ることができたので、その結果から反応座標に関する自由エネルギーを計算した。つまり反応座標に関して平均力ポテンシャル (PMF: Potential of mean force) を計算した。そして本計算手法により反応経路間における自由エネルギー地形を正確に計算できることを示した。

以上のように、化学反応において重要な反応座標における拡張アンサンブルシミュレーションを実行し、エネルギー障壁が高い状態に関しても十分なサンプリングができることがわかった。さらにそれらの結果から自由エネルギー地形を計算し、化学反応における自由エネルギーを正確に得ることが可能となったこともわかった。発表においては、化学反応中における水溶媒の構造も議論する予定である。

3P-103

フェニルボロン酸アゾプローブグルコースセンサ
の超分子機能の理論的研究

(上智大学¹, 京都大学福井謙一記念研究センター²)

島田嶺太¹, 石田俊正², 早下隆士¹, 南部伸孝¹

Theoretical study of Supramolecular function of phenyl boronic acids azo probe
sensors for glucose

(Sophia University¹, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University²)

R. Shimada¹, K. Ishida², T. Hayasita¹, S. Nanbu¹

【序】糖は代謝機能や、栄養摂取、細胞構造などの生物の基本的な機能と関わる分子であり、個人の表現型や分化、免疫能の制御において主要な役割を果たす。このような重要性から単純な糖認識法が考案されてきた。酵素法は高い選択性を有するが、酵素の安定性が十分でなく、耐久性や連続的観測、生体内分析などの面で問題がある。そこで現在、安定性の高い化学センサ分子の合成に注目が集まっている。今までに、アゾ色素を骨格とするアゾプローブが多く合成されてきており、これらはアルカリ金属やアルカリ土類金属の認識を行う化学センサとして優れた能力を有している。早下らは糖認識においてアゾプローブを利用し、これにフェニルボロン酸基を導入することにより、糖選択性を持つプローブの合成に成功した。[1]これらの分子の一つである *p*-BA-Azo [2]を図1に示す。一方、図2にこのプローブのボロン酸基の水酸基部分と糖がと結合したプローブ/糖複合体を示す。この複合体は強い発光スペクトルを示すことが確認されている。しかしながら現段階において、詳細な発光過程が明らかになっていない。

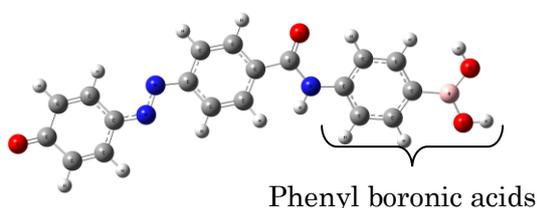


図 1. *p*-BA-Azo

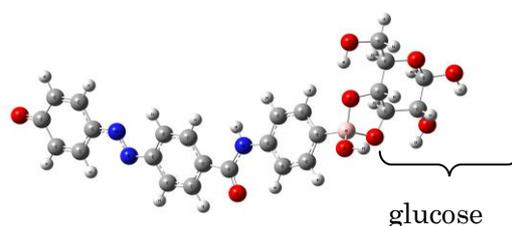


図 2. *p*-BA-Azo/glucose 複合体

【理論計算】本研究では Molpro2010.1 を用いた量子化学計算により、*p*-BA-Azo/glucose 複合体の励起状態の解明を行った。計算方法は CAS(完全活性空間多配置)SCF 法を用い、基底関数には藤永らの midi を使用した。そして、電子基底状態(S_0)及び励起状態(S_1 及び S_2)の最安定構造の決定を行った。さらに遷移双極子モーメントを求め、電子遷移確率を評価した。

【結果と考察】電子状態間の遷移確率を表す遷移双極子モーメントの絶対値を比較したところ、基底状態の最安定状態($S_0 \text{ min}$)からの垂直遷移において S_2 - S_0 間の遷移双極子モーメントが 3.08 a.u と大きな値を示す(表 1). このことから、この分子は光吸収後に $S_0 \text{ min}$ から S_2 状態に遷移すると考えられる. さらに、励起された分子は S_2 状態上で失活し、恐らく $S_2 \text{ min}$ に到達する. そして図 3 に示す通り $S_2 \text{ min}$ のエネルギーと S_1 のエネルギーがほぼ縮重していることから、非断熱遷移を経て、 S_1 状態へ移るとされる. その後 $S_1 \text{ min}$ まで失活し、そこから非断熱遷移により S_0 に遷移することが予想される. 従って、電子状態のみの計算からは実験事実に反したものとなった. つまり、実際の実験結果における S_1 からの強い発光を説明することができなかった. そこで我々はさらに詳細な解析を行うために非断熱 ab initio MD [3]計算を実行し、その結果をポスターにて発表する.

表 1	遷移双極子モーメント / a.u.	
	$S_0 \text{ min}$	$S_1 \text{ min}$
S_1 - S_0	0.0138	0.0604
S_2 - S_0	3.0800	0.0408

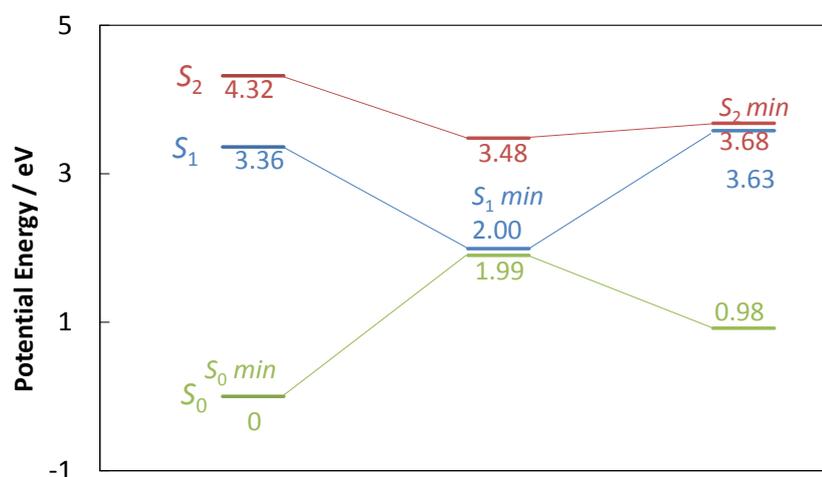


図 3. S_0 , S_1 , S_2 の最安定エネルギーと各状態における垂直遷移エネルギー.

[参考文献]

- [1] Kumai Mio; Kozuka Satoko; Samizo Mariko; et al. , *ANALYTICAL SCIENCES*, 2012, 28, 121-126
- [2] 4-{4-[4-(dihydroxy-Boranyl)-phenylcarbamoyl]-phenylazo}-phenol anion を *p*-BA-Azo とした.
- [3] T. Murakami, M. Nakazono, A. Kondorskiy, T. Ishida, S. Nanbu, *Phys. Chem*, 2012, 14, 11546 – 11555.

3P-104

環状テトラシロキサン化合物の水溶媒中での構造と励起エネルギーの密度汎関数法計算による研究

(群馬大学) 篠原大明、工藤貴子

A DFT Study for the Structure and Excitation Energy of Cyclotetrasiloxane Compounds in the Water Solvent

(Gunma University) Hiroaki Shinohara, Takako Kudo

【序】

環状・かご状シロキサン化合物は一般には水に不溶なため、水溶媒中での挙動は殆ど知られていない。そこで本研究では、計算化学の手法により環状シロキサンの一種であるシクロテトラシロキサン、 $(X_2SiO)_4$ (D_4)、の水溶媒中での構造・光化学的挙動を明らかにする。まず X が H のシクロテトラシロキサン(図 1)に注目して、水分子との水和構造及びそれらの構造における最低励起一重項エネルギーについて DFT 計算を行った。さらに X を炭素やケイ素の、飽和および不飽和化合物などに置換した D_4 (図 2)についても同様の計算を行い、置換基の変化が D_4 の水溶媒中での構造・光化学的性質にどのような影響を及ぼすか調査した。

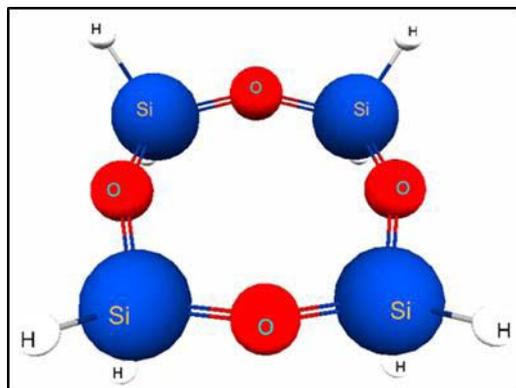


図 1 H 置換シクロテトラシロキサン

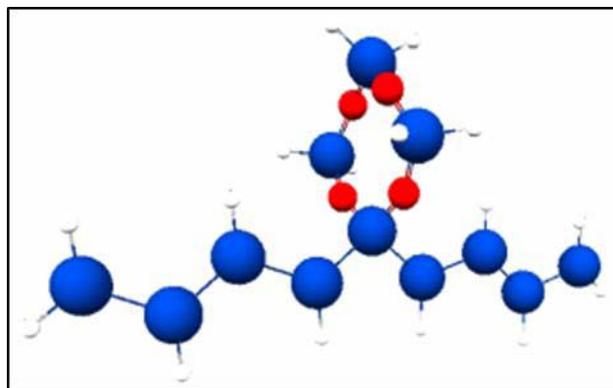


図 2 不飽和シリル基で置換した D_4

【計算方法】

D_4 および溶媒中の D_4 の構造最適化とそれらの基準振動解析は基本的に B3LYP/DZP+diffuse 関数レベルで行った。水溶液中での挙動を記述するため、対象分子を囲む広範囲の溶媒効果を PCM 法で考慮した。一方、 D_4 と相互作用する極近傍の水分子は、実際に水分子を作用させた。尚、比較のため PCM 法では水以外の幾つかの種類溶媒でも計算を行った。電子励起エネルギーは TD-DFT 法により求めた。この TD-DFT 計算では、CAM-B3LYP を基本として、長距離補正に優れたものや分散力の補正を考慮した汎関数を用いた。プログラ

△は GAMESS および Gaussian09 を使用した。

【結果と考察】

まず、B3LYP 汎関数を用いて H 置換 D_4 の周囲に少数の水分子(1~20 個程度)を作用させ、その最適化構造と最低励起一重項エネルギーを求めた。H 置換 D_4 には水分子との水素結合が可能な場所として、酸素原子とケイ素上の水素原子があるが、後者には水分子は配位しなかった。このため、最近傍の水和構造として 4 箇所の酸素原子に水分子が配位している構造が基本となる。以後、水分子同士が水素結合ネットワークを形成するよう水分子の数を増加させていった。(図 3) それらの平衡構造では、水分子同士の水素結合長はほぼ通常通りだが、 D_4 と水分子間の水素結合長は通常のものよりやや長めだった。また水分子と作用することで D_4 の主にシロキサン結合部分に変化が見られた。最低励起は HOMO-LUMO 励起が中心である。表 1 に示す様に、最低励起エネルギーは、水分子を配位させた場合真空中の D_4 よりもやや短波長シフトし、その後水分子を増加させていってもわずかな増減があるのみで大きな変化はなかった。

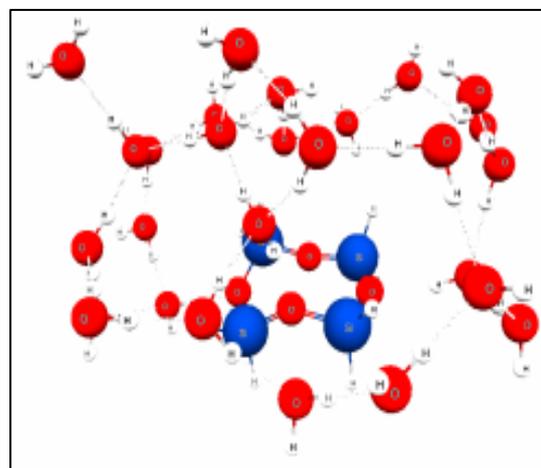


図 3 水配位シクロテトラシロキサン

H 体の D_4 の H を種々の置換基に変えるとその種類に応じて最低励起エネルギーに変化が見られた。炭化水素やシリル基で置換した場合は励起の主体が置換基に移る傾向があるが、置換箇所によっては D_4 のシロキサン骨格の軌道が置換基同士の軌道と相互作用し最低励起に拘わる。また、H 置換 D_4 の 8 つの H のうち、例えば 2 つを置換するコンフォメーションは幾つか考えられ、一つのケイ素から上下に置換基が出ているものは励起エネルギーに大きな変化をもたらしたが、他のコンフォメーションではあまり変化が無かった。また置換基を不飽和シリル基にしたものは溶媒中で H 体や炭化水素体とは異なる性質を示した。

表 1 水分子増加に伴う D_4 の最低励起一重項エネルギーの推移(nm)

	0 個	1 個	2 個	4 個	8 個	12 個	19 個	27 個
B3LYP	176.6	174.4	174.2	169.9	171.8	177.6	175.4	179.5
CAMB3LYP	165.3	163.7	163.5	159.6	160.1	158.4	158.8	162.1
M06-2X	166.0	164.5	164.0	160.7	161.6	160.1	160.8	163.4
LC- ω PBE	154.2	153.9	153.8	151.0	151.1	149.7	149.4	152.4

GPGPU によるエネルギー分布関数計算の高速化

(金沢大院・自然)塩釜 拓仁, 齋藤 大明, 川口 一朋, 長尾 秀実

GPGPU acceleration for calculation of energy distribution function

(Kanazawa Univ.)Takuhiro Shioyama, Hiroaki Saito,
Kazutomo Kawaguchi, Hidemi Nagao

1 はじめに

近年の計算機性能の向上によりタンパク質、その複合体、脂質膜などの大規模な生体系に対してのコンピュータシミュレーションが広く行われるようになってきた。しかし大規模系の計算では粒子数が大きいため計算コストも高い。したがってシミュレーションを高速化する手法やハードウェアの開発が続けられている。現在開発されている次世代スパコンとして、GPU をアクセラレータとして使ったスーパーコンピュータが挙げられる。したがって CUDA や OpenCL, OpenACC などの GPU を利用するための API の開発が進められている。分子シミュレーションの中でも自由エネルギーの計算は特に計算コストが高い。自由エネルギーを求める手法に自由エネルギー摂動法や熱力学積分法がある。これらの方法では多数の中間状態を作成しそれぞれに自由エネルギーを求めるための計算を行わなければならない。そこで松林らは溶液の分布関数理論に着目し自由エネルギーを低コスト、高精度で計算するエネルギー表示法を開発した [1-3]。この方法では溶液系のエネルギー分布関数を求める。このエネルギー分布関数を求める際に粒子間相互作用を計算する必要がある。そのため粒子数の二乗に比例して計算コストが増大する。そこで本研究では相互作用計算を CUDA Fortran を用いて高速化し、性能の評価を行う。

2 エネルギー表示法

ここではある分子を溶質として溶媒に溶かす場合を考える。その時の溶質-溶媒間相互作用の 2 体ポテンシャル v を予め設定しておく必要がある。 v は溶質配置 ψ と溶媒配置 x の関数である。 x_i を i 番目の溶媒分子の座標とすると、溶質の周りの溶媒の瞬間的なエネルギー分布関数 $\hat{\rho}(\epsilon)$ は

$$\hat{\rho}(\epsilon) = \sum_i^N \delta(v(\psi, \mathbf{x}_i) - \epsilon) \quad (1)$$

で定義される。(1) 式中の \sum は N 個の全溶媒分子について和を取る。ここで溶質-溶媒間相互作用がある系の $\hat{\rho}(\epsilon)$ の統計平均を $\langle \dots \rangle$ 、無い場合の統計平均を $\langle \dots \rangle_0$ と表す。するとそれぞれの系の平均分布 $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ は

$$\rho(\epsilon) = \langle \hat{\rho}(\epsilon) \rangle, \rho_0(\epsilon) = \langle \hat{\rho}(\epsilon) \rangle_0 \quad (2)$$

と書かれる。そしてエネルギー表示の密度汎関数理論を用いて定式化を行えば溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = \int d\epsilon \rho(\epsilon) - k_B T \int d\epsilon [(\rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon)) - \rho(\epsilon) \log\left(\frac{\rho(\epsilon)}{\rho_0(\epsilon)}\right) - \alpha(\epsilon)F(\epsilon) + (1 - \alpha(\epsilon))F_0(\epsilon)(\rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon))] \quad (3)$$

ここで $\alpha(\epsilon)$ は重み関数である。 $F(\epsilon)$ 、 $F_0(\epsilon)$ はシミュレーション上 ρ, ρ_0 を厳密に求めることができないために導入された関数である。本研究ではエネルギー表示法の最初の段階であるエネルギー分布関数 $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ を求めるプログラムについて高速化を施す。対象とする系は水分子 647 個を溶媒として水分子 1 個をその中に溶かすものを考える。水分子のモデルは TIP3P である。

3 高速化手法

ρ 、 ρ_0 を求める計算ではエワルドの方法によるクーロン相互作用の計算を含む。その部分が計算時間の 90% を占めている。そのため、この部分に対して CUDA Fortran を使って高速化を施す。GPU はグリッド、

ブロック、スレッドといった階層構造を持っている。最小の単位はスレッドでありスレッドごとに同じプログラムが実行され、データを GPU 側のメモリとホストの CPU 側のメモリと通信することによって計算結果を得る。従ってこの場合 do ループを GPU 上で総スレッド数に分割し、求めたデータをホスト側へコピーするといった手法をとる。本研究では NVIDIA 社の Tesla C1060 を搭載した計算機、Tesla C2075 を搭載した計算機で性能評価を行った。Tesla C1060 のアーキテクチャは GT200、Tesla C2075 のアーキテクチャは Fermi である。なお MPI,cuda 並列いずれの場合でも通信に掛かる時間がボトルネックになりやすい。MPI の場合ノード間の通信はイーサネットを介して行われるため低速である。GPU の場合、ホスト GPU 間のメモリ上のデータのコピーは、PCIExpress を介して行われるため低速である。従ってホストデバイス間のコピーは極力避けるべきである。なるべく通信の回数を減らすべきであり、通信されるデータの数も減らすべきである。したがって do ループの構造を変更しカーネル関数の呼び出しを最小限にするよう最適化を施した。並列化する手法としてはどちらも粒子分割であり、単純に do ループの回数を全 cpu 数またはスレッド数で分割した。

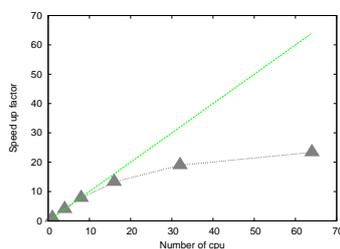


図 1: 相互作用計算の高速化率。図中の直線は高速化率の理論値であり実際の値は ρ で示した。

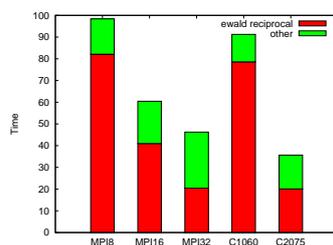


図 2: ρ を計算するプログラムの高速化。MPI18,16,32 は MPI 並列を 8, 16, 32 並列化した結果、C1060,C2075 は各々のアーキテクチャを持った GPU を使用した結果を示す。

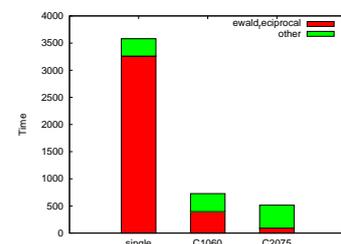


図 3: ρ_0 を計算するプログラムの高速化。single は 1core での計算時間の内訳、C1060,C2075 はそれぞれのアーキテクチャを持った GPU での計算時間の内訳である。

4 結果

最初に MPI による並列化に対する結果を示す。高速化率を $\text{高速化率} = T_1/T_n$ で評価する。 T_1 は 1 プロセッサでの計算時間 T_n は n プロセッサでの計算時間である。図 1 は $\rho(\epsilon)$ を計算するプログラムにおけるプロセッサ数に対する計算時間と高速化率である。次に GPU を用いた結果について説明する。図 2 は $\rho(\epsilon)$ 、図 3 は $\rho_0(\epsilon)$ を計算するプログラムについての計算時間の内訳について MPI 並列と CUDA による並列を比較した結果である。図中の赤で示した部分はエワルドの方法によるクーロン相互作用の逆格子空間での計算時間である。緑で示した部分はその他の部分である。図 2 の結果から、MPI の並列数が増えるとその他の部分の計算時間が増大している事がわかる。これは並列数が増えることにより通信にかかる時間が増加するためである。図 2、図 3 の結果から GPU のアーキテクチャの違いが大幅に計算性能を向上させる事がわかる。

5 まとめ

MPI のみを使って高速化した結果から並列度を上げててもかなり早い段階で高速化率は飽和してしまうことがわかった。これは通信のオーバーヘッドが大きく影響しているからだと考えられる。GPU を使って高速化した場合について、アーキテクチャの違いが速度に大きく影響した結果となったが、 $\rho(\epsilon)$ の計算は約 60 倍、 $\rho_0(\epsilon)$ の計算については約 42 倍の高速化に成功した。

参考文献

- [1] N. Matsubayashi and M. Nakahara J. Chem. Phys. 113, 6070 (2000)
- [2] N. Matsubayashi and M. Nakahara J. Chem. Phys. 117, 3605 (2002)
- [3] N. Matsubayashi and M. Nakahara J. Chem. Phys. 119, 9689 (2003)

多重極子とダンピング関数を用いた QM/MM 自由エネルギー計算

(京大院理¹、ワシントン大²) 井上 雄介¹、小杉 貴洋²、林 重彦¹

生体内の化学反応では、タンパク質の熱揺らぎが重要な役割を果たすと考えられており、その過程は自由エネルギー曲面上で議論されるべきものである。分子動力学 (MD) 法を用いてタンパク質を含む系の自由エネルギーを計算する際、数十ナノ秒以上のシミュレーションを実行して構造をサンプリングする必要があり、計算コストは非常に大きい。また、化学反応は量子力学的な方法によって計算されることが必要であるが、量子計算によってタンパク質を含む系のサンプリングを取ろうとすれば、その計算コストはさらに膨大なものとなる。このような問題を解決する方法の一つとして、重要な部分を量子的に扱う QM 領域とし、それ以外の部分を分子力場を用いて古典的に取り扱う MM 領域とする QM/MM 法がよく知られている。QM/MM 法を用いれば、MM 領域内部の相互作用は低い計算コストで求めることが可能である。しかし、QM/MM 法を用いて QM-MM 間の静電相互作用を計算するとき、QM 領域の波動関数を用いたクーロン積分を求める必要があり、数十ナノ秒以上のシミュレーションを行う場合には、依然として計算コストは非常に大きなものになってしまう。この問題は、QM 領域の波動関数のつくる電場を、相互作用点に置いた点電荷のつくる電場によって近似する Restricted ElectroStatic Potential (RESP) 法を用いることによって解決される。RESP 法を用いれば、QM-MM 間の静電相互作用も MM-MM 間静電相互作用と同様の低い計算コストで求めることができるため、十分なサンプリングをとることが容易になる。ところが、点電荷のつくる電場は等方的なものであるため、酸素原子や窒素原子等が持つ孤立電子対のつくる非等方的な電場を、点電荷近似によって表現することはできない。したがって、点電荷近似を用いた QM/MM 計算では、水素結合の方向を正しく予測することは困難である。また、電磁気学の基本法則によって予測できるように、非局在化した電子雲を点電荷で近似すれば、実際よりも静電ポテンシャルを大きく見積もってしまう。電場の異方性の問題は、点電荷の代わりに点多重極子を相互作用点に置くことによって解決する。点多重極子を用いれば、異方的な電場を記述することができ、孤立電子対の向きを考慮した静電相互作用を低いコストで計算することが可能となる。電子雲の広がり問題は、静電ポテンシャルの式にダンピング関数を導入することによって解決する。ダンピング関数は電子雲の広がりを表現するものであり、点電荷や点多重極子の場合よりも、QM 原子核近傍の静電ポテンシャルを弱める働きをする。以上により、QM-MM 間の静電相互作用は次の式によって計算される。

$$E_{\text{ES}}^{\text{QM-MM}} = \sum_{i \in \text{QM}} \sum_{j \in \text{MM}} q_j f_i(r_{ij}) \left(\frac{q_i}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{p}_i^T \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{\mathbf{r}_{ij}^T \mathbf{Q}_i \mathbf{r}_{ij}}{2r_{ij}^5} \right)$$

ここでダンピング関数 $f_i(r_{ij})$ は、 $0 \leq f_i(r_{ij}) \leq 1$ かつ $f_i(\infty) = 1$ を満たすものであり、本研究では $f_i(r_{ij}) = 1 - e^{-\kappa_i r_{ij}}$ の形を採用した。また、多重極子は四重極子までの項を取り入れ

た。電荷 q_i 、双極子 p_i 、四重極子 Q_i およびダンピング関数に含まれるパラメータ κ_i は、QM 領域の波動関数によって決まるものである。上の式を用いれば、点電荷近似と同程度の低い計算コストで、電子雲の広がりや異方性を考慮した QM-MM 間静電相互作用の計算を実行することが可能である。

上述の方法によって QM-MM 間相互作用を効率良く計算することができるが、QM/MM 法で MM 構造のサンプリングをとるとき、MM 構造の分布は QM 領域の状態に依存するため、QM 領域の波動関数や構造が変わる度に MD 計算を実行しなければならない。タンパク質等を含む巨大な系では、膨大な計算時間が必要になる。そこで、我々は Reweighting による平均場 QM/MM 自由エネルギー計算法を開発した。この方法では、QM 領域の状態が変化したことによって変わった MM 構造の分布を、次の Reweighting の式によって補正することによって得る。

$$\rho^{\text{MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{\exp\left[-\beta\left\{E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) - E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})\right\}\right]}{\left\langle \exp\left[-\beta\left\{E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) - E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})\right\}\right] \right\rangle_0} \rho^{\text{MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})$$

ここで $\rho^{\text{MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R})$ は、QM 領域の密度行列 \mathbf{d} 、QM 構造 \mathbf{r} の下での MM 構造 \mathbf{R} の分布を表す。したがって、理論的には最初の一回の MD 計算のみで、任意の QM 状態に対する MM 状態の分布を得ることが可能となり、非常に効率良く自由エネルギーを計算することができる。

多重極子とダンピング関数を用いた QM/MM 自由エネルギー計算法を用いて、水溶媒中のプロピオン酸などの計算を行った。プロピオン酸を QM 領域、周りの水を MM 領域とし、プロピオン酸の周りの水の分布を、点電荷で計算した場合と比較した。点電荷で計算した場合には等方的な分布となったが、多重極子とダンピング関数を用いて計算すれば、酸素原子の孤立電子対の向きに高い分布を持つ結果となり、静電ポテンシャルの精度も大きく改善された。

発表では、計算方法の詳細と、他の計算結果についても述べる予定である。

量子化学計算によるスクアレン分子の蛍光スペクトルの研究

(慶大院・理工) 小澤仁嗣, 八代和徳, 山本拓磨, 藪下聡

Quantum chemical study on the fluorescence spectrum of squaraine molecule

(Keio Univ. • Science and technology) Hitoshi Ozawa, Kazunori Yashiro, Takuma Yamamoto, Satoshi Yabushita

・序

スクアレン分子は、長波長領域（630nm～750nm）の蛍光スペクトルを持つ色素分子で、生体分析、色素増感太陽電池などに応用されている。Law は、この蛍光スペクトルが3つのピーク（短波長側から α 、 β 、 γ 蛍光）をもつことを観測し、 α 蛍光は溶媒和されていない平面構造からの発光、 β 蛍光は溶媒和されている平面構造からの発光、 γ 蛍光はTICT(twisted intramolecular charge transfer)励起状態からの発光と帰属した。我々は、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法を用い、この分子のねじれ構造の励起状態の理論計算から、実際にTICT励起状態は存在するが、 S_1 状態ではなく、その励起エネルギーは実験値に比べて高すぎることを、さらにTICTの原因となる内部回転に必要な反応熱の計算から、TICT励起状態の関与を否定した。他方 Rettig らは、この蛍光スペクトルがシングレットであると主張し、長波長側の蛍光スペクトルの肩は、溶媒和されている平面構造の0-n遷移によるものと帰属した。Rettigらのモデルにしたがうと、平面構造の吸収、蛍光スペクトルのストークスシフト(SS)の大きさが重要な意味を持つが、(PCM)-(TD)BOP/6-31G(D)法でこの大きさを評価したところ、実験値をかなり過大評価した。このため、まずMRMP2/6-31G(D)法、CASSCF(11,10)/6-31G(D)法を用いた一連の計算により、スクアレン分子の平面構造の基底電子状態はジラジカル構造(図1右)よりも双極イオン対構造(図1左)が支配的であることを確認した。次に、SSの過大評価は、密度汎関数法が、電子基底状態と励起状態における平衡構造の違いを過大評価していると考え、MRMP2/6-31G(D)法を用いて中央四員環部分の構造最適化計算を行ったところ、基底状態と励起状態の平衡構造の違いは、密度汎関数法で評価した場合よりも大幅に減少し、実験結果と対応することが分かった。今回は、この一連の研究結果を発表し、更にこの構造を用いた吸収・蛍光スペクトル、無輻射遷移速度の温度依存性の検討を行う。

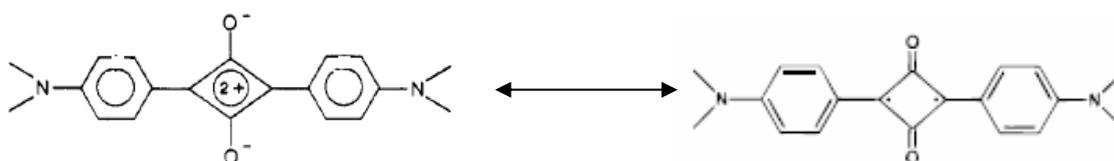


図1. スクアレン分子の構造式[1],[2]

・構造最適化計算

電子基底状態(A_g)、最低励起状態(B_{1u})の平衡構造を(TD)BOP/6-31G(D)法、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法、MRMP2/6-31G(D)法で最適化した場合の、中央四員環部分の結合パラメータ及び励起エネルギーを表 1 に示す。ここで R_1, R_2 は図 2 のように定義した。MRMP2 法では、四員環以外の部分は、

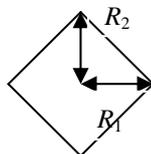


図 2. 中央 4 員環部分の結合パラメータ (置換基は省略)

(TD)BOP/6-31G(D)法の平衡構造に固定し、 R_1, R_2 をともに 0.01 \AA ずつずらしたポテンシャルエネルギー面のスキャンにより極小点を決定した。さらに基底状態の平衡構造における垂直励起エネルギー ΔE_{abs} 、励起状態の平衡構造における垂直励起エネルギー ΔE_{emi} 、およびそれらの差から評価した SS を示す。

表 1. 基底状態(A_g)、励起状態(B_{1u})の構造最適化計算

(最初の R_1, R_2 が基底状態の、次の R_1, R_2 が励起状態の構造パラメータ。SS: ストークスシフト)

計算方法	$R_1[\text{\AA}]$	$R_2[\text{\AA}]$	$R_1[\text{\AA}]$	$R_2[\text{\AA}]$	$\Delta E_{\text{abs}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{emi}}[\text{eV}]$	SS [eV]
(TD)BOP/6-31G(D)	1.047	1.065	1.073	1.034	2.14	1.98	0.16
LC-(TD)BOP/6-31G(D)	1.023	1.050	1.055	1.032	2.42	2.27	0.15
MRMP2/6-31G(D)	1.029	1.054	1.042	1.031	1.97	1.89	0.08
実験値	—	—	—	—	1.97	1.91	0.06

表 1 を比較すると、基底状態ではいずれも $R_1 < R_2$ である。また、励起状態ではいずれも $R_1 > R_2$ となるが、MRMP2 法では、 R_1 の値が小さくなり、 R_1 と R_2 の値が近くなるのが分かる。さらに密度汎関数法のものに比べ、MRMP2 法の垂直励起エネルギーから求めた吸収・蛍光スペクトルのピーク位置および SS の値は実験値とよく対応した。以上のことから、スクアレン分子の基底状態と励起状態の構造のずれ方が、相関エネルギーの評価方法の違いに大きく依存していることを示すことができた。今後、吸収・蛍光スペクトルの計算と無輻射遷移確率の温度依存性の計算などでは、密度汎関数法よりも相関エネルギーを実質的に含む計算方法で検討を行う予定である。

量子収率及び蛍光寿命の測定から、温度が上がるにつれて無輻射遷移確率は増加することが観測されている。我々はこれまで温度依存型 Engleman-Jortner の式を用いて、無輻射遷移確率の大よその値を評価してきたが、温度依存性など定量的な振る舞いは再現できていない。今後は無輻射遷移確率を、CASSCF(11,10)/6-31G(D)法で非断熱相互作用項の計算を行い、フェルミの黄金律を直接用いて、無輻射遷移確率を評価する予定である。

・参考文献

[1] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5184, (1987).

[2] C. Comelissen-Gude, W. Rettig and R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 9673, (1997).

量子古典分子動力学シミュレーションによるデコヒーレンスの評価

(高等師範学校¹, カンザス大²) 城塚 達也¹, Damien Laage¹, Ward H. Thompson²

デコヒーレンスは遷移速度やスペクトルに大きく影響するが、半古典近似では考慮されていない。また、デコヒーレンスの振動遷移への影響も明らかというわけではない。そこで、半古典的な結果への補正は摂動論(フェルミの黄金則)に基づき導入する。ここで、1つの自由度に対してシュレーディンガーを解き、他の自由度(核)の波動関数に対してガウス近似を用いることにより表式を導いている。[1, 2]この手法は電子スペクトルの解析などでしばしば用いられたが、本研究では水(重水も含めて)の振動遷移(スペクトル)に応用し、[3]非断熱遷移へのコヒーレンスの影響を量子分子動力学(MD)シミュレーションを用いて研究する。この近似を用いると遷移速度やスペクトルが半古典の結果とデコヒーレンス関数の積の形になる。よって、まず MD によりデコヒーレンス関数を正確に評価する。また、デコヒーレンス関数への様々な近似[4]を考え、各成分の物理的意味を探る。更に、短時間近似を用いてデコヒーレンス関数の簡単な近似を調べる。最後に、本手法を IR スペクトルに適用しデコヒーレンスの影響を検証する。

分子間に SPC/E ポテンシャルを用いて 256 個の水分子のシミュレーションを行った。MD シミュレーションの毎時間ステップに 1 個の OH に対して時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解き、Hellman-Feynman 力により時間発展させた。このとき、PO-DVR を用いて計算で用いるグリッドの数を減らした。[5]また、OH 伸縮にはモースポテンシャルを用いた。[6]デコヒーレンス関数の計算で用いる非平衡 MD の初期構造は振動基底状態の平衡化シミュレーションから 480 個をサンプルし振動基底・励起状態で 400 fs 時間発展させた。デコヒーレンス関数を並進と回転成分に分解する際、Cartesian 座標から分子内座標に変換した。この時、回転座標は水分子の慣性モーメントテンソルが対角的になるよう選んだ。

得られたデコヒーレンス関数を図1に示す。デコヒーレンス関数の実部をガウス関数でフィッティングすると約 33 fs の緩和時間が得られた。座標変換によりデコヒーレンス関数を成分分解するとこの緩和に並進と回転の両方が関与していることがわかった。また、デコヒーレンス関数への様々な近似はいずれも定量的に十分とは言えないが、短時間近似はデコヒーレンス時間を粗いが簡単に見積もれることがわかった。最後に、本手法を IR スペクトルに応用すると半古典の結果と比べて線幅が大きくなった。

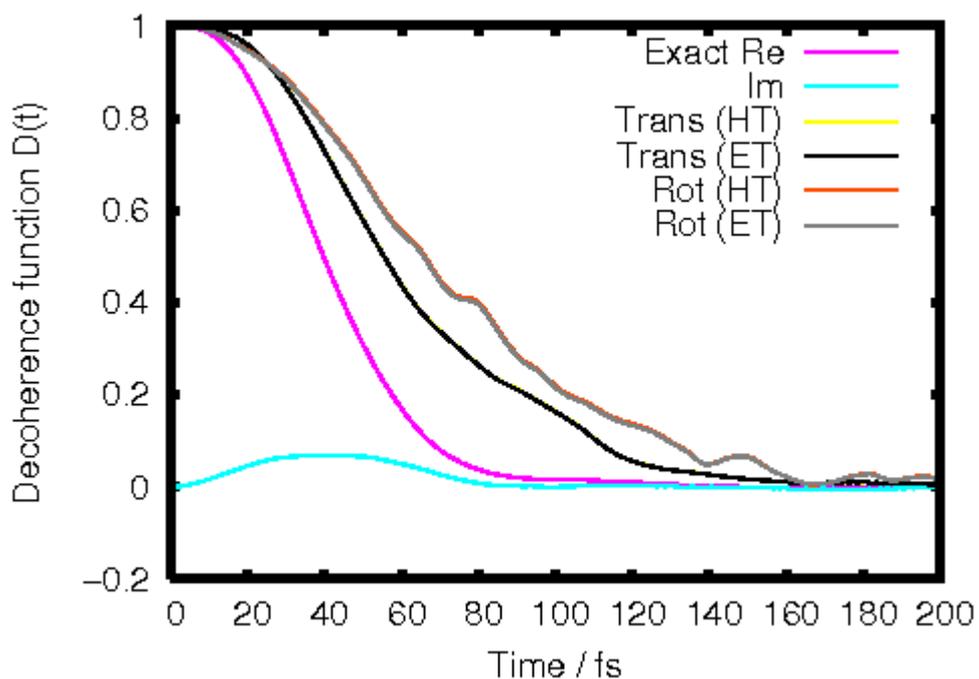


Figure 1: デコヒーレンス関数の実部と虚部.実部への並進と回転の寄与も示す.凡例中の ET と HT はガウス幅の正確な表式と高温近似を用いた結果を表す.

- [1] Eric J. Heller, *J. Chem. Phys.* 75, 2923 (1981).
- [2] Oleg V. Prezhdo and Peter J. Rossky, *J. Chem. Phys.* 104, 5863 (1997).
- [3] D. Kraemer *et al*, *PNAS* 105, 437 (2008).
- [4] Laszlo Turi and Peter J. Rossky, *J. Chem. Phys.* 120, 3688 (2004).
- [5] Ward H. Thompson, *J. Chem. Phys.* 118, 1059 (2003).
- [6] Kahled Toukan and Aneesur Rahman, *Phys. Rev. B.* 31, 2643 (1985).

Theoretical investigation of the structures and dynamics of molecular gyroscopes encapsulating halogen-substituted phenylene rotators

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University,

²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University)

Anant Babu Marahatta¹, Manabu Kanno¹, Wataru Setaka² and Hirohiko Kono¹

I. Introduction: The crystalline molecular gyroscopes encapsulating phenylene rotators have received much attention in terms of their unique structures, dynamics and functions. Especially halogen-substituted phenylene-bridged molecular gyroscopes are expected to have dipolar units that can be reoriented under the influence of electric fields [1]. Recently, Setaka et al. have reported the synthesis and structure of the novel molecular gyroscopes having halogen-substituted phenylene rotators encased in three long siloxaalkane spokes (Stator) [2]. They observed two different stable positions for the difluorophenylene rotator at 273 K (Fig. 1) and only one position for the dichlorophenylene rotator at 153 K. Similarly, a

strong deformation of the siloxaalkane spokes caused by the steric interaction with the halogen atoms on the central phenylene ring has also been reported. During the course of theoretically investigating crystal structures and rotational dynamics of experimentally synthesized crystalline molecular gyroscopes, we are interested in a crystalline molecular gyroscope having a difluorophenylene rotator (ROT-F). The notable results explored currently are reported here.

II. Method: Recently, we applied the Density Functional based Tight Binding (DFTB) method [3] to investigate the molecular packing structure and rotary dynamics of the crystalline siloxaalkane molecular gyroscope having a phenylene rotator (ROT-H) [4]. We achieved good agreements with the experimental results. Therefore, in our present study, we have also applied the same theoretical method for characterizing crystalline ROT-F. In accordance with the experimental condition, a periodic boundary condition (PBC) is imposed in the calculations. By using the force constants computed by DFTB, the motions of all nuclei are evaluated based on the classical mechanics with constraints on the lattice constants of the unit cell.

III. Results and Discussions: The X-ray geometries of the unit cells of two degenerate molecular structures of ROT-F are semiquantitatively reproduced by the DFTB method except the Si-O-Si angles of the highly flexible siloxaalkane spokes (see Table 1). These angles are more acute in ROT-F than in ROT-H derivative. It indicates that the siloxaalkane-cage of the ROT-F expands outward with respect to the oxygen atom for accommodating more bulky rotator. In order to confirm it, we measured the intervening space that exists between an oxygen atom of each siloxaalkane arm and the nearest carbon atom of the phenylene ring (O-C distances: d_1 , d_2 and d_3 in Fig. 2) for ROT-F and ROT-H and found that ROT-F possesses

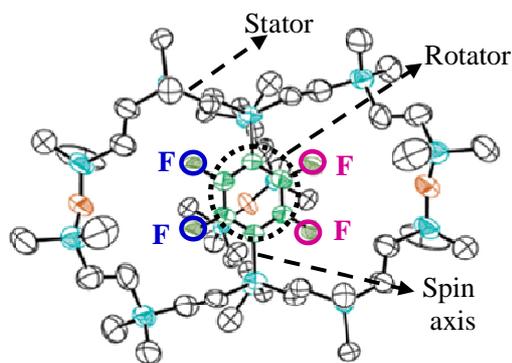


Fig.1. An X-ray crystallography of the siloxaalkane molecular gyroscope having a difluorophenylene rotator at 273 K. Two stable positions of the rotator differ by π flipping are shown.

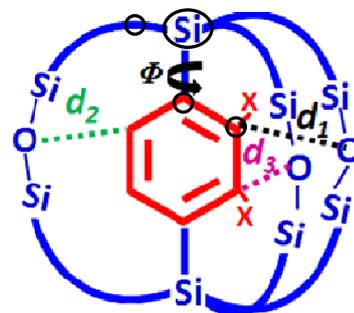


Fig.2. A schematic representation of the siloxaalkane molecular gyroscope. The encircled atoms define the dihedral angle. X = H for ROT-H and X = F for ROT-F.

comparatively large amount of clearance around the rotating unit (see Table 1). It assures that the shape of the siloxaalkane-cage in ROT-F deforms from that of the ROT-H derivative to avoid steric effects with the fluorine on phenylene. To estimate a rotational energy barrier (E_a) of the ROT-F, we scanned the potential energy surface (PES) under PBC (Fig. 3) and found that the difluorophenylene rotator experiences as high as 1700 cm^{-1} energy barrier (E_a of the phenylene rotator in ROT-H $\cong 250\text{ cm}^{-1}$ [4]). The PES clearly displays two stable degenerate molecular structures, α and α' and their relation by π difluorophenylene flipping. It confirms the two-fold rotational axis of the ROT-F molecule with respect to the difluorophenylene rotator. These theoretical findings are in reasonable agreements with the experimental observations. Moreover, we performed DFTB / molecular dynamics (MD) simulations of the ROT-F at 1200 K and 300 K, and calculated the concerned dihedral angle that designates the difluorophenylene orientation at each MD step. At each kinetic temperature, the initial angle of the difluorophenylene ($\sim 0.44\pi$) corresponds to its equilibrium position α as shown in Fig. 4 and from this position; difluorophenylene ring is observed to flip by π and reaches to its degenerate position α' ($\sim 1.44\pi$). The timescale of the π flipping at high temperature is found to be shorter than at moderate temperature, as expected.

Table 1. X-ray vs. DFTB optimized parameters

Molecular gyroscopes	Si-O-Si angle (π)		O-C distance (\AA)			Phenylene dihedral angle (π)	
	X-ray	DFTB	X-ray	DFTB	DFTB	X-ray	DFTB
ROT-F	0.96	0.78	d_1	8.4	7.7	0.56	0.44
	0.84	0.75	d_2	5.9	5.5		
	0.84	0.74	d_3	5.9	5.8		
ROT-H	0.96	0.81	d_1	5.2	5.3	0.55	0.35
	0.90	0.77	d_2	4.3	4.1		
	0.96	0.81	d_3	3.9	4.1		

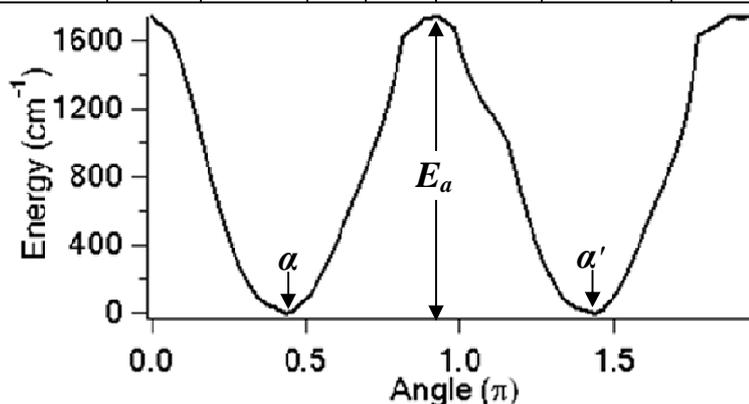


Fig.3. Potential energy as a function of the difluorophenylene angle obtained by DFTB under PBC.

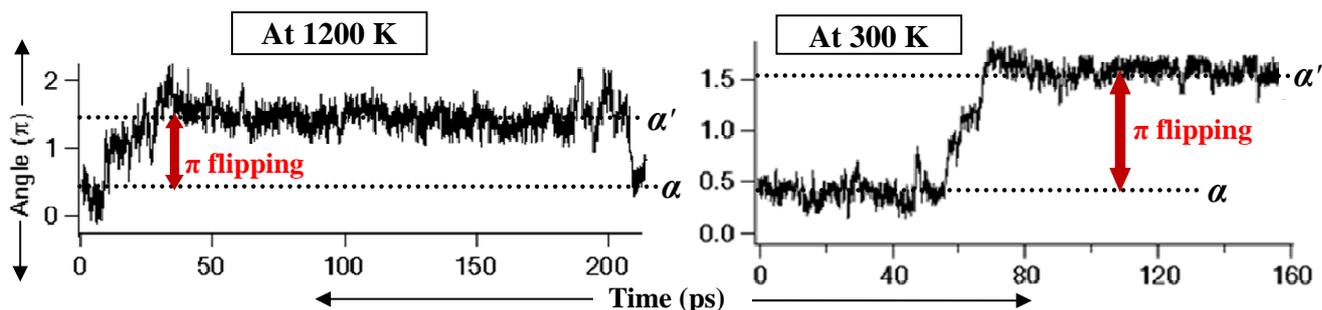


Fig.4. Rotational angle of difluorophenylene as a function of time at 1200 K and 300 K.

IV. Conclusion: We successfully located two degenerate molecular structures of the ROT-F under crystal condition. They are found to be related to each other by π difluorophenylene flipping and have to cross $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ energy barrier to undergo structural exchange between them. The flipping motion of the difluorophenylene inside a cage of the siloxaalkane spokes at high and moderate temperatures indicates a promising function as a molecular gyroscope.

References : [1] Garcia-Garibay et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7719. [2] W. Setaka et al. *Chem. Lett.* **39** (2010) 468. [3] D. Porezag et al. *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12947. [4] A. B. Marahatta et al. (to be submitted).

3P-110

透明導電酸化物としての、F ドープしたアナターゼ型酸化チタンの GGA+U 計算による検討

(東大院工¹, 東大院理²) 水口菜々子¹, 神坂英幸², 山下晃一¹

First-principles GGA+U Calculations of F-doped anatase titanium dioxides for transparent conductive oxides applications

(Graduate School of Eng., The University of Tokyo¹, Graduate School of Sci., The University of Tokyo²)
Nanako Mizuguchi¹, Hideyuki Kamisaka², Koichi Yamashita¹

1. 緒言

透明導電酸化物(Transparent Conductive Oxides : TCOs)は、透明かつ電気を通すという特異な性質を持った化合物であり、太陽電池やディスプレイの部材としてその需要を拡大している。しかし、現在主流の TCOs は酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxides : ITOs)と言う化合物であり、希少金属のインジウムを使用するため、価格の高騰及び枯渇が懸念されている。そこで、ITOs に変わる TCOs として注目を集めているのが、アナターゼ型 TiO_2 系の TCOs である。これは、バンドギャップが可視光の最大エネルギーである 3.2eV より大きく可視光を吸収しないアナターゼ型 TiO_2 に、ドープをすることによって導電性を高めて実現する。現在、Ti を Nb で置換することによって ITOs に匹敵する性能を得られるという研究報告が存在する。¹⁾一方で、TCOs への応用を目的とする O の置換についての研究は、未だ大きな成果を挙げていない。この O 置換によるアナターゼ型 TCOs の実現を目指すにあたり、本研究では、周期表で O の 1 つだけ右側に位置する F をドープ元素として検討した。F は O に置換し、系内に余剰電子を 1 つ放出すると予想され、この余剰電子の拡散により導電性が高まることが期待される。しかし現実には、合成された F ドープ TiO_2 は期待されたほどの性能を示さないという実験結果が報告されている。

この理由には、大きく次の 3 つが考えられる。それは、(i)誤った位置へのドープ、(ii)電子を補足するような欠陥の生成、(iii)電子を補足するような状態の存在、である。これらについて、密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基づく第一原理計算を用いて検討した。

2. 計算手法

アナターゼ型 TiO_2 の 8 倍セル ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$) に、1 つの F 原子を置換または添加した構造 (ドープ率 6.25%) を計算セルに用い、一般化された密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation : GGA)の計算レベルで DFT に基づく第一原理計算を行った。汎関数は、エネルギー計算に PW91 汎関数を、その他の計算に PBE 汎関数を用いた。PAW 型偽ポテンシャルを用い、Kohn-Sham 軌道は平面波基底によって展開した。

また、特に要素(iii)の電子を補足するような状態の存在を正確に検討するために、Ti 3d 軌道、O 2p 軌道、F 2p 軌道に GGA+U 法を適用した。これは、局在的な性質を持つ原子軌道に入っている電子の反発をよりよく表現するために取り入れられるものであり、適用により自己相互作用誤差を削減することが出来る。既往の研究において、このパラメタの適用により電子を補足する準位を再現できたという報告があり²⁾、それらに基づいて本研究でもこの適用を行っている。+U の値を出す際に、今回は 2 種類の方法によるものを用いた。1 つは Koopmans の定理を満たすよう +U の値を定める方法で²⁾、もう 1 つは原子のイオン化エネルギーに基づいて +U の値を算出する方法である³⁾。このうち、前者の方法による値は既往の研究のものを引用し、+U(Ti 3d)= 3.40eV ⁴⁾、+U(O

2p)=5.25eV²)とした。後者の方法について下に図示する。

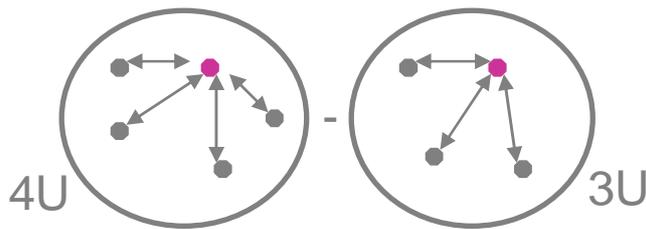


図1 +U算出のスキーム

図の左側の場合、電子は他の4つの電子から反発を受ける。従ってこの状態での電子反発によるエネルギーは4Uである。同様に、右側の場合には3Uである。この差を取ることで、問題とする軌道の+Uの値を算出する。その結果、(F 2p)=4.28eV@Osite と算出された。

3. 結果・考察

まず、各ドープ位に F ドープした TiO₂ の、安定構造のエネルギーに関する結果を表1に示す。ここで、欠陥生成エネルギーΔEは欠陥(ドープ)が出来る時の全エネルギー変化であり、熱力学的安定性の見積もりに利用出来る。ΔE=[E(doped TiO₂)+E(replaced atom)]-[E(pure TiO₂)+E(doped atom)]であり、この値が小さいほど有利である。表より、期待していた通りO位に置換するのが最も熱力学的に有利であることが確認された。また、スペースの関係上構造はO位置換のものしか掲載していないが、純粋なTiO₂と比べての構造変形もO位置換が最も小さかった。

	O位置換	Ti位置換	格子間添加
全エネルギーE	-384.6	-365.1	-381.5
欠陥生成エネルギーΔE	-0.152	+21.0	+1.53

(単位は全て eV)

表1 各ドープ位のエネルギー比較

続いて、O位F置換TiO₂の電子密度(Density Of States : DOS)図を図2に示す。適正な Hubbard +U の値を用いて spin 分極させて計算することにより、伝導帯下端付近に不純物準位が確認出来た。また図3に、確認された不純物準位での電子密度図を示す。中央がF原子であるが、その周りに電子がやや局在している。以上より、Fドープ以外の要素によるフェルミ準位の変動が無視できる場合、不純物準位が電子を捕捉し、FドープTiO₂の導電性を低下させる可能性がある。これが、実験的に合成されたFドープTiO₂が期待通りの性能を示さないことの一因と考えられる。

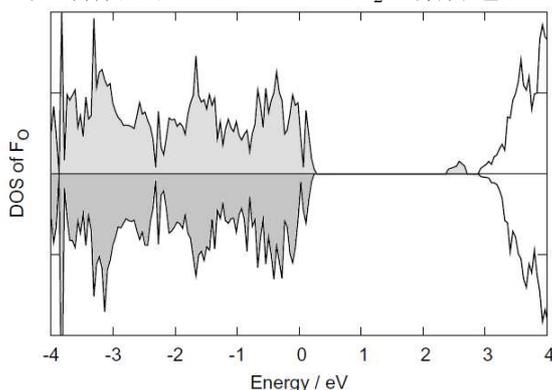


図2 O位F置換TiO₂のDOS図

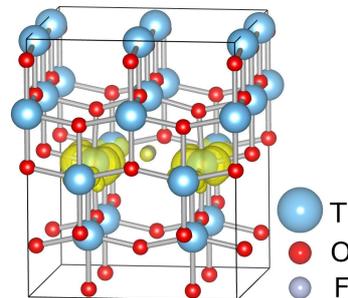


図3 不純物準位付近の電子密度図

参考文献

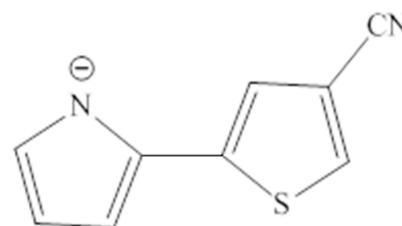
- 1) Furubayashi, Y.; Hitosugi, T.; Hasegawa, T. *et al. App. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252101.
- 2) Morgan, B. J.; Watson, G. W. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 233102.
- 3) Janotti, A.; Segev, D.; Van de Walle, C. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045202.
- 4) Kamisaka, H.; Mizuguchi, N.; Yamashita, K. *J. Mat. Sci.*, DOI 10.1007/s10853-012-6491-2 (online 27 April 2012).

ドナーアクセプター型ポリチオフェン誘導体の電荷移動と失活過程

(上智大学¹、京都大学福井謙一記念研究センター²)小林 理¹、赤間 知子¹、石田 俊正²、南部 伸孝¹**Theoretical study of charge transfer and deactivation process of donor-acceptor type thiophene derivatives**(Sophia Univ.¹, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.²)Osamu KOBAYASHI¹, Tomoko AKAMA¹, Toshimasa ISHIDA², Shinkoh NANBU¹

【序論】有機薄膜太陽電池は成型をポリマー溶液の塗布などにより容易に行うことが可能であり、無機材料に比べて軽量であるため新時代の電子材料および光機能材料として注目されている。一方で発電効率の点からは無機太陽電池が優れており、有機薄膜太陽電池にはさらなる発電効率の向上が期待される。一般に太陽電池は正孔が過剰な部分である p 型半導体と電子が過剰な部分である n 型半導体を接合した構造の素子を含み、有機薄膜太陽電池では p 型部位の材料としてポリチオフェンのような π -共役高分子、n 型部位の材料としてフラーレン誘導体などが用いられる。特にポリチオフェンは化学的、熱的安定性に優れるという材料の実用化において重要な特長を有す材料として、近年その合成法の検討とデバイスへの応用が進められている。太陽電池の発電は素子が光を吸収することで生じた励起子が接合界面において電荷が分離し電極まで運ばれることによる。励起子には寿命が存在し、その間に電荷が分離されることが発電において重要である。電荷移動は分子内で起こる方が分子間で起こるよりも有利だと考えられ、電荷移動を分子内で起こすことが出来ればさらに発電効率を向上させることが期待できる。

我々は以前の研究においてドナー部位とアクセプター部位を併せ持つ分子を *ab initio* 計算により探索した。計算に使用した分子が分子内電荷移動を起こすことは計算により得られる分子軌道より判別することが可能である。詳細には HOMO がドナー分子上に、LUMO がアクセプター分子上に局在化することにより確認できる。2-(2'-(4'-cyano)thienyl)-pyrrolate anion (CNTP⁻)が分子内電荷移動を起こすことを理論的に明らかにしている。

Fig. 1 Structure of CNTP⁻.

光電素子の性能は材料の光励起後の挙動に影響され、分子内の失活過程が効率的な電荷分離を阻害する一方、分子間の電荷移動が電荷分離を促進する。原子核の運動により電子状態が変化する非断熱現象は二つの電子状態のポテンシャルが近接したときに起こる。従って電子状態がバンド的に存在する材料では非断熱遷移が重要な役割を果たしていると考えられ、特にアクセプター部位上の分子軌道からドナー部位上への分子軌道への遷移は失活過程に、異なる分子上の分子軌道間の非断熱過程は分子間電荷移動に寄与していると考えられる。従って、これらの電子状態間の非断熱過程を調べることは重要である。

【方法論】非断熱 *ab initio* 分子動力学シミュレーションを行うために、Zhu-Nakamura 公式[1]に基づく Tully's Surface Hopping (TSH)法[2]を用いた。電子基底状態及び励起状態のポテンシャルエ

エネルギー及び傾き、そして非断熱結合要素を complete active space self-consistent field (CASSCF) 法により求めた。また、基底関数には Dunning の cc-pVDZ を用いた。さらに、得られたデータを用い、速度 Verlet 法に基づき原子核の座標および運動量の時間発展を行った。

次に、電荷移動反応と周囲の分子との影響を考慮するために QM/MM 法を用いた。QM 層には 2-(2'-(4'-cyano)thienyl)pyrrole (CNTP⁰) を 1 分子と CNTP⁻ を 1 分子割り当て、MM 層は多数の CNTP⁰ 及び Li⁺ により構成した。初期構造は古典的な分子動力学シミュレーションを 120.0 fs 行って作成した。QM 層における分子内及び分子間電荷移動状態を求める量子化学計算の方法は上記と同様であり、分子力場法においては AMBER 力場 ff03 を用いた。QM/MM 計算によりポテンシャルエネルギー及び傾き、そして非断熱結合要素を同様に求め、QM/MM-ZN-TSH 計算を実施した。

【結果】単分子の分子動力学シミュレーションの結果からは非断熱過程は発見されなかった。これは S₁ 状態が極めて安定であることを意味し、従って無輻射過程による失活は起こらないと結論できる。

QM/MM モデルにおいて、分子内電荷移動状態に対応する電子状態は S₃ 状態であった。S₀ 状態と S₃ 状態への遷移双極子モーメント 8.280 Debye であり、S₃ 状態への励起は起こりやすいと考えられる。したがって光吸収により S₃ 状態へ励起されると考えられる。励起エネルギーは 3.414 eV であった。S₁ 状態と S₂ 状態はそれぞれ CNTP⁻ の HOMO から CNTP⁰ の LUMO と LUMO+1 への励起に対応する電子状態であり、これらの状態への非断熱遷移が分子間電荷移動を表すと考えられる。S₃ 状態から開始した QM/MM モデルに基づくシミュレーションからは開始数十 fs の時点において分子間電荷移動に対応する非断熱現象が確認できた。

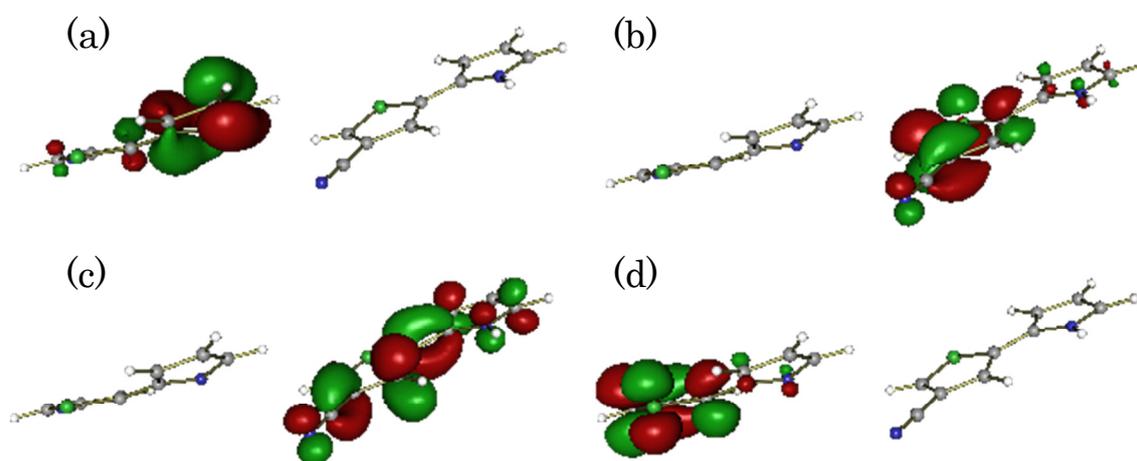


Fig.2 (a) HOMO of CNTP⁻ in QM/MM model. (b) LUMO of CNTP⁰ in QM/MM model
(c) LUMO+1 of CNTP⁰ in QM/MM model (d) LUMO of CNTP⁻ in QM/MM model.

【参考文献】

- [1] Hiroki Nakamura, Nonadiabatic Transition (2nd Edition) (World Scientific, 2012)
- [2] John C. Tully, Richard K. Preston *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 562-572

3P-112

PtCO, PdCO 分子のマトリックス振動分光における 特異的希ガス効果の理論的解明

(北大院理¹, 埼玉大院理²) 小野ゆり子¹, 中山哲¹, 高柳敏幸², 武次徹也¹

Theoretical study of noble-gas binding effect on vibrational spectroscopy of MCO (M = Pd, Pt)

(Hokkaido Univ¹, Saitama Univ².) Yuriko Ono¹, Akira Nakayama¹,
Toshiyuki Takayanagi², Tetsuya Taketsugu¹

【序】我々はこれまで NiCO 分子について高精度 ab initio 計算に基づきポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動準位を求め、分光測定結果との比較を行ってきた。その結果、特に変角振動モードの振動数の計算値が Ar マトリックス赤外分光法による実験値とずれることを見出し、その原因を探求する中で、Ar が NiCO に約 9 kcal/mol のエネルギーで結合し、変角振動数が 10%程度青方遷移して実験値と非常に良い一致を見せることを明らかにした。この計算に基づき、マトリックス分光法で測定された実験値は NiCO 分子ではなく希ガス化合物 (Ar-NiCO) に帰属されるべきことを指摘した[1]。一方 Ni と同族金属の錯体である PdCO, PtCO についても同様の計算を行ったが、変角振動数のマトリックス分光による実験値は ab initio 計算で得られる値(273, 419 cm⁻¹)の約 2 倍(615.7, 916.8 cm⁻¹)であり、希ガスと結合する可能性を考慮しても依然として実験値と計算値の大きな不一致を説明することはできなかった[2]。2011 年 3 月に、NiCO, PdCO, PtCO に対する気相での分光実験の結果が報告されたが[3]、この論文では我々の理論計算の結果が引用され、振動数について実験値と計算値がよい一致を示すことが述べられ、希ガスマトリックス分光実験では変角振動の倍音が観測されているのではないかと、との議論が展開された。本研究では、希ガスマトリックス分光実験の結果を原理的に理解するため、振動 CI 法を用い理論計算により振動数と強度を求めることとした。

【計算】対象分子の各座標を変化させながら電子状態計算を繰り返すことにより得られたポテンシャルエネルギー曲面をもとに振動の Schrödinger 方程式を解けば、量子化された振動準位が得られる(ここで、振動 SCF 法、振動 CI 法を適用する)。この振動準位のエネルギー差から、基本振動数や倍音、結合音が得られる。平衡構造におけるエネルギーの 2 次微分から得られるのは調和振動数であり、実験値との直接比較には、3 次以上の効果である非調和性を考慮して振動数を算出する必要がある。振動 CI 法には対象分子の正確なポテンシャル曲面が必要となるが ArPtCO 分子に対し CCSD(T)計算または QCISD(T)計算を行うと Pt-C の距離を伸ばした位置で収束性が悪化するので、この手法による滑らかなポテンシャル曲面の算出は困難である。また MR-SDCI(+Q)計算はコストの面から現実的とは言えない。そこで本研究においてはまず PtCO 及び PdCO 分子に対し、DK3-QCISD(T)法による全電子計算を行い平衡構造及び振動数を算出して実験値との比較を行い、次に約 40 種類の汎関数と 10 種類の基底関数を組合せて行った DFT 計算結果から平衡状態近傍での DK3-QCISD(T)法による結果及び実験値をよく再現する汎関数と基底関数の組合せを抽出し、選んだ手法を用いポテンシャル

曲面を求めた。DK3-QCISD(T)法において Pd 及び Pt 原子の基底関数には、3 次の Douglas-Kroll 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関関数を加えた基底系を用い、C と O に関しては、関谷らの sapporo-qzp を用いた。本研究においてはスペクトル強度の算出が必須であるため、双極子モーメントの曲面も同時に作成する。

【結果及び考察】種々の汎関数と基底関数の組合せの計算手法 (約 420 種類) を用いて PtCO 分子に関して構造最適化及び調和振動数計算を行い、算出された値を実測値 $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.144 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 420 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 600 \text{ cm}^{-1}$ と比較し、これをもっとも再現する汎関数と基底関数の組合せを抽出した。PBE0MOL(0.75PBE_x+0.25HF+1.0PW91c)/def2-TZVPP による PtCO 分子の計算値は $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.143 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 416 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 599 \text{ cm}^{-1}$ であり DK3-QCISD(T)法による計算値 $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.146 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 419 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 605 \text{ cm}^{-1}$ と比較しても遜色ない。Table 1 に PBE0MOL/def2-TZVPP により算出されたポテンシャルに VCI 法を適用して算出した PtCO, ArPtCO 分子の調和振動数・基音・倍音を示す。表より、PtCO 分子の $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 412 cm^{-1} であり、その倍音は 826 cm^{-1} であるが倍音の強度は基音の約 1/30 であり、実験において基音と見間違える程の強度はない。比較して ArPtCO 分子の場合 $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 453 cm^{-1} であり、その強度は 0.1 と非常に弱い。一方 $\nu(\text{Pt-C-O})$ の倍音 906 cm^{-1} の強度は基音の 10 倍と倍音においては異常なほど強い。この振動数は既に PtCO の $\nu(\text{Pt-C-O})$ として報告されている 916 cm^{-1} と近い。以上の結果より、Ar が結合し新たにフェルミ共鳴が生じることにより強度の異常が起こり、 $\nu(\text{Pt-C-O})$ の振動数の同定ミスが起こったと考えられる。また同時に、PtCO 分子は Ar マトリックス中で ArPtCO 分子を生成し、赤外分光測定では ArPtCO を観測していたとの我々の推定をも裏付けている。同様に PdCO, ArPdCO 分子についても解析を行った。詳細な結果は当日発表する。

Table 1. Calculated harmonic, fundamental and overtone frequencies for PtCO and ArPtCO.

		Frequency / cm^{-1} (Intensity)		
		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PtC})$	$\nu(\text{Pt-C-O})$
PtCO	Harmonic	2153 (632.2)	599 (7.4)	416 (3.1)
	Fundamental	2124 (617.4)	589 (6.9)	412 (2.9)
	Overtone	4225 (3.6)	1174 (0.0)	826 (0.1)
ArPtCO	Harmonic	2154 (816.9)	587 (15.2)	460 (0.1)
	Fundamental	2125 (797.6)	580 (15.2)	453 (0.1)
	Overtone	4228 (0.0)	1155 (0.0)	906 (0.9)

【参考文献】

- [1] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1018 (2008).
- [2] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 139 (2010).
- [3] T. Okabayashi, T. Yamamoto, E. Y. Okabayashi, and M. Tanimoto, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1869 (2011).

分子集団の相対配置の最適化

(和歌山大システム工¹、豊田理研²) 山門英雄¹、澤田裕¹、大野公一²

Optimization of relative arrangements of molecules

(Wakayama Univ.¹, Toyota Phys. Chem. Res. Inst.²) Hideo Yamakado¹, Yu Sawada¹, Koichi Ohno²

【序】筆者等は、これまで超球面探索法(SHS法)¹⁾を結晶構造の予測に適用し²⁾、その有効性を実証してきた。本研究では、超球面探索法に要する計算時間を大幅に短縮することを目的として、原子が集まって形成する分子集団の形を固定し、その重心の並進移動と回転の自由度を与えることにより分子集団の相対配置を最適化し、また複数の局所的安定構造を自動的に探索することを試みた。このことは、超球面探索法¹⁾に分子骨格を固定する束縛条件を導入することに相当する。

例えば、束縛条件や並進以外の対称性を一切導入しない場合、図1に示す実在する TTF (tetrathiafulvalene: $C_6S_4H_4$) - TCNQ (tetracyanoquinodimethane: $C_{12}N_4H_4$) 結晶の場合、ユニットセル内には TTF 分子と TCNQ 分子が 2 個ずつあり全原子数は 68 個、そして a、b、c 軸の自由度も含めて考えると、重心の並進と回転を差し引いても、 $3 \times (68+3) - 6 = 207$ 変数について最適化する必要が生じる。一方、各分子の構造を固定して、その相対配置とユニットセルの最適化を行う場合であれば、全自由度は 27 変数まで抑えられ、これは気体分子で言えば 11 原子分子の構造最適化に相当し、SHS 法を用いて現実的な時間内に探索を行うことが可能になる可能性がある。

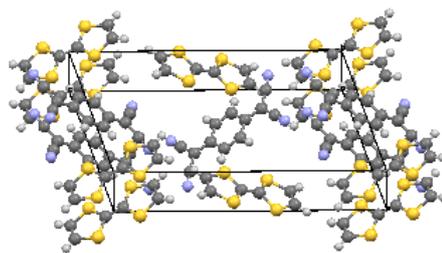


図1. TTF-TCNQ の結晶構造

【方法】安定構造の探索には多原子系の基準座標を使用するように開発された超球面探索法を、多変数関数に対する Hessian の固有ベクトルを使うように一般化した方法³⁾を用いた。2 個のホルムアルデヒド分子(HCHO)について、その相対配置を探索した例を以下に示す。エネルギーの計算には、Gaussian09 を用い、計算レベルは MP2/6-31G で行った。各分子の形は、単独のホルムアルデヒド分子について上記のレベルで構造最適化を行った後に固定し、1 分子は空間に固定、もう一つの分子はその重心に 3 個、回転に 3 個の自由度を与えた上で、これら 6 個の独立変数を上記の一般化された超球面探索法により安定構造の自動探索を行った。なお、初期構造としては、2 つのホルムアルデヒド分子を分子面に垂直な方向に 5 Å ずらして積み重ねた構造(図 2)から出発した。

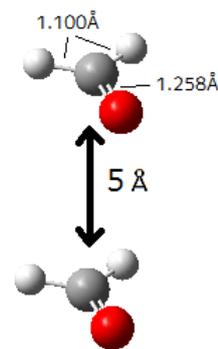


図2. 初期構造の配置

【結果と考察】図 3 に、分子骨格を固定して自動探索された二つの安定構造((a),(b))を示す。(a)は、1 個目のホルムアルデヒド分子の酸素原子は、2 個目のホルムアルデヒド分子の 2 個の水素原子と近く、2 個目のホルムアルデヒド分子の酸素原子は、1 個目のホルムアルデヒド分子の 1 個の水素原子と近い形をしており、また(b)は 2 個のホルムアルデヒド分子が同一平面上に存在し、それぞれの 1 個の水素原子が、相手分子の酸素原子と接近した形をしている。この段階では、(a)の方が(b)よりも 0.532 kJ/mol だけ不安定である。そこで、これらの構造から出発し、分子骨格に与えていた束縛条件を外して同じレベルで構造最適化を行った結果を図 4 に示す。

このプロセスに伴うホルムアルデヒドの分子構造の緩和は僅かであるが(C=O 間隔で 0.001~0.004 Å 程度伸びている)、分子間の相対距離は大きく縮んでいる(C···H 間で 0.19~0.48 Å 程度減少)ことが判る。なおこの段階では、(a)の方が(b)よりも、1.256 kJ/mol だけ不安定であるが、これらの構造を出発点として再度計算レベルを MP2/6-31G++(2d,2p)に上げて構造最適化を行うと、(a)では 2 分子間隔が接近し(C···H 間隔で、0.05~0.15 Å 程度)、(b)では 2 分子間隔が広がり(C···H 間隔で 0.03 Å 程度)、結果的に(a)の方が 3.866 kJ/mol だけ安定となる。得られた構造を図 5 に示す。これら(a)、(b)の構造はそれぞれ、従来理論的に存在が予言されている形⁴⁾: (a)···C_s 型、(b)···C_{2h} 平面型 と対応し、束縛条件をつけて超球面探索を行う本手法の有効性が確認できる。

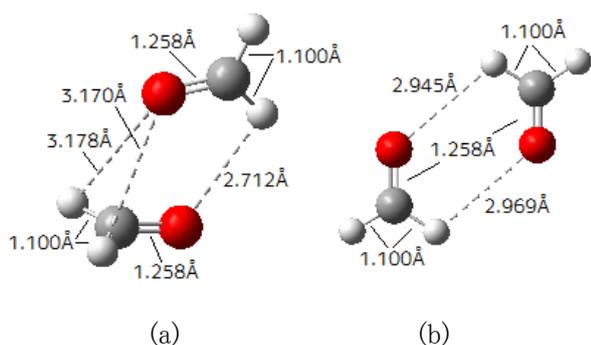


図 3. 自動探索された 2 種類のホルムアルデヒド 2 量体 (分子内に束縛条件付き)

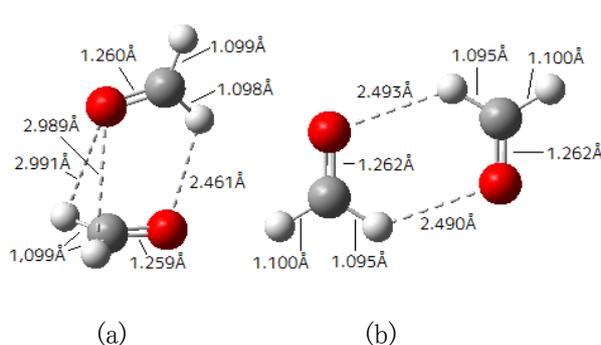


図 4. 自動探索された 2 種の構造について束縛条件を外して最適化した構造

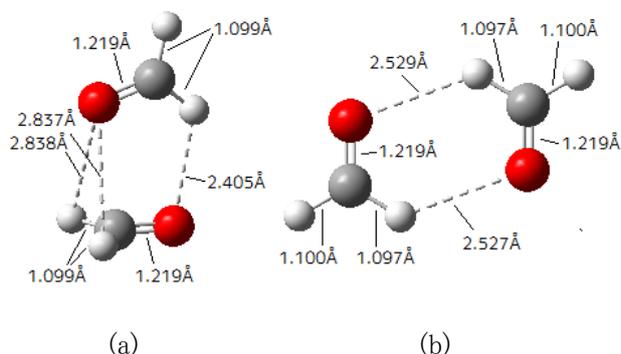


図 5. 図4の構造について、更に計算レベルを MP2/6-31G++(2d,2p)に上げて、最適化した構造

【References】

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 8933
- 2) 山門英雄、時子山宏明、前田理、大野公一、分子科学討論会 2009、2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Sandiego de compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14th ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他
- 3) 大野公一、長田有人、前田理、分子科学討論会 2010、1E15
- 4) Jose M. Hermida-Ramo'n and Miguel A. Rios, *J. Phys Chem. A* 1998, 102, 10818

3P-114

鎖状構造結晶セレンの電荷移動とバンド構造: 平面波 DFT 法での
孤立系 Bloch 軌道線形結合を用いた研究
(京大院理) 松井 正冬

Effects of inter-chain interactions on band structure of trigonal-Se:
A DFT study using linear combination of Bloch orbitals of isolated systems
(Kyoto Univ.) Masafuyu Matsui

セレン (Se) は分子性物質と金属の中間的性質を持ち、その最安定構造は鎖状構造 (trigonal Se; t-Se) である。t-Se では圧力に応じて金属性が増すが、それは非結合性軌道 Lone Pair (LP) から反結合性軌道 σ^* への鎖間の電荷移動の増大に起因すると説明されてきた。このような機構を理論的に明らかにするには、物性科学・分子科学の両面からの理解が必要となる。過去の半経験的手法によるバンド計算の研究から、鎖状構造を金属単純立方構造からの Peierls 転移系とみなすとよく理解されることが示されている¹。一方で、電荷移動錯体など分子においては孤立分子軌道の線形結合 (LCMO) を用いて電荷移動を評価する研究があるが²、結晶系の第一原理計算では適用されていない。それは無限周期系である結晶でよく用いられる平面波 DFT 法では、電荷移動の記述のための局在化軌道とその占有状態を求める方法が無かったからである。よって本研究では、結晶における電荷移動を記述するために孤立系 Bloch 軌道線形結合 (LCBO) を導入し、t-Se に適用してその電荷移動を伴う鎖間相互作用がバンド構造に与える影響を明らかにする。

結晶系が $F (= A, B, \dots)$ で構成される unit-cell からなるとき、その Bloch 軌道波動関数は、格子 \mathbf{r}^I にある F のみからなる孤立系の Bloch 軌道波動関数の線形結合によって、

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}^I} \sum_F^{N^I} \sum_n^{N_{band}^F} \phi_{Fn,k^I}(\mathbf{r}-\mathbf{r}^I) e^{i(\mathbf{k}^I+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}^I} C_{Fn,i,k} / N^I$$

のように表される。ここで線形結合係数 C は、孤立系軌道間の重なり行列のユニタリー変換、及び孤立系軌道と結晶系軌道間の重なり行列から求まる。このようにフーリエ変換とユニタリー変換を用いることで結晶系軌道は孤立系軌道の線形結合の形式で表現できる。また、静電・分極・反発・電荷移動の各相互作用がバンド構造に与える影響を、LCBO を用いて簡便に評価する方法として相互作用軌道エネルギー解析を導入する。これは孤立系軌道を基底とした重なり行列、ハミルトニアン行列の、各相互作用に対応する成分を考慮・無視して固有値を求めて、相互作用に対応した軌道エネルギーとして評価する方法である。

LCBO を用いて t-Se の電荷移動の挙動を電荷分解解析により評価したところ、ほぼ全ての電荷移動が図1に示した6本の最隣接鎖間で起きていることがわかった。この電荷移動による鎖間結合は配位結合的で、図1で Δ と ∇ に配列したそれぞれ逆の配向の鎖に対して、 Δ には電子供与側、 ∇ には受容側と、異方的に働いていた。ただし供与と逆供与はつり合うので電荷の偏りは生じない。また電荷移動の主な成分は LP バンドから σ^* バンドへのものであることが確かめられた。鎖間距離と電荷移動及びバンドギャップの関係を示したのが図2 (a) である。電荷移動によりバンドギャップが閉じ金属性が増すことが明らかに示された。図2 (b) は逆空間内における電荷移動と直接バンドギャップ

1 T. Oka and H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. **79** (1988) 608

2 H. Fujimoto, S. Kato, S. Yamabe, and K. Fukui, J. Chem. Phys. **60**, 572 (1974)

の関係を示したものである。電荷移動が極小化する位相が結晶の直接バンドギャップを与えている。相互作用軌道エネルギー解析により、これは図3で示したように模式的に理解できるとわかった。すなわち t-Se では静電、分極の影響は無視できるほど小さく、鎖間の反発相互作用によりバンド幅がひろがりバンドギャップが閉じる。そして鎖間の電荷移動により、電荷移動が大きい位相はバンドギャップが開き結晶の安定化に寄与し、電荷移動の小さい位相が結晶のバンドギャップを与える。このように逆空間内の電荷移動の挙動が結晶のバンドギャップを決めるが、t-Se ではこの挙動は、HOMO, LUMO バンドの位相と結晶の三回螺旋対称性によって決まる孤立鎖軌道間の鎖間の重なりに基づいてよく理解できる。

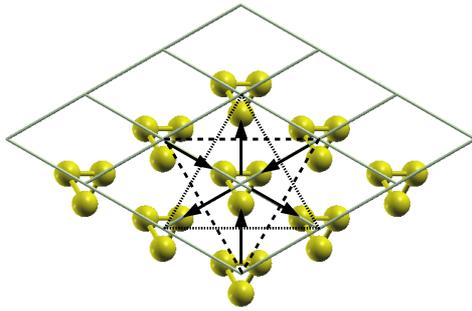


図1. 鎖軸方向から見た t-Se の構造。矢印は電荷移動の方向を示す。△と▽で示した鎖は中央の鎖に対して逆の配向を持つ。unit-cell あたりの総電荷移動量は 0.414 でうち最隣接鎖間が 0.409 (99%)。LP から σ^* への成分は 0.347 (84%)。1本鎖あたりの電荷移動の成分は、供与 = 0.063 (93%)、逆供与 = 0.005 (7%)

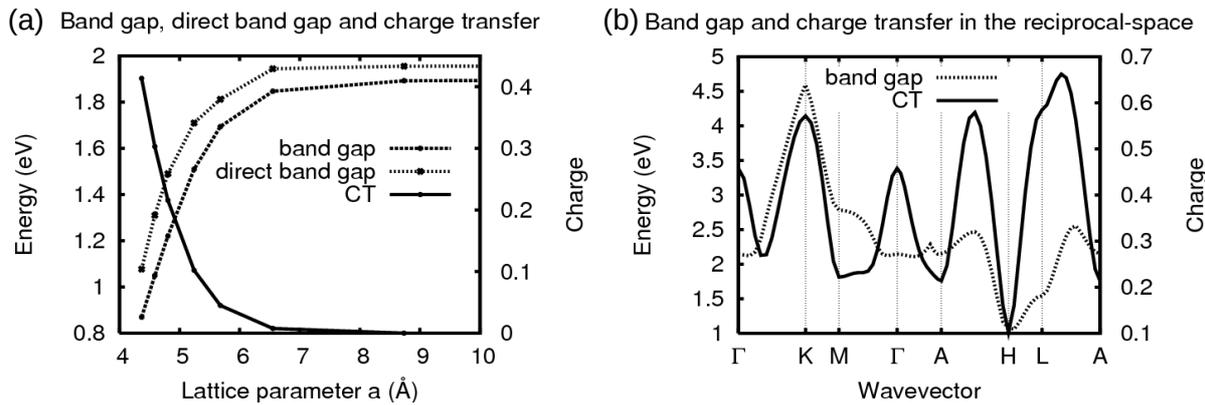


図2. (a) 鎖間距離に対するバンドギャップと直接バンドギャップ(左目盛)、電荷移動(右目盛) (b) 逆空間内での直接バンドギャップ(左目盛)と電荷移動(右目盛)

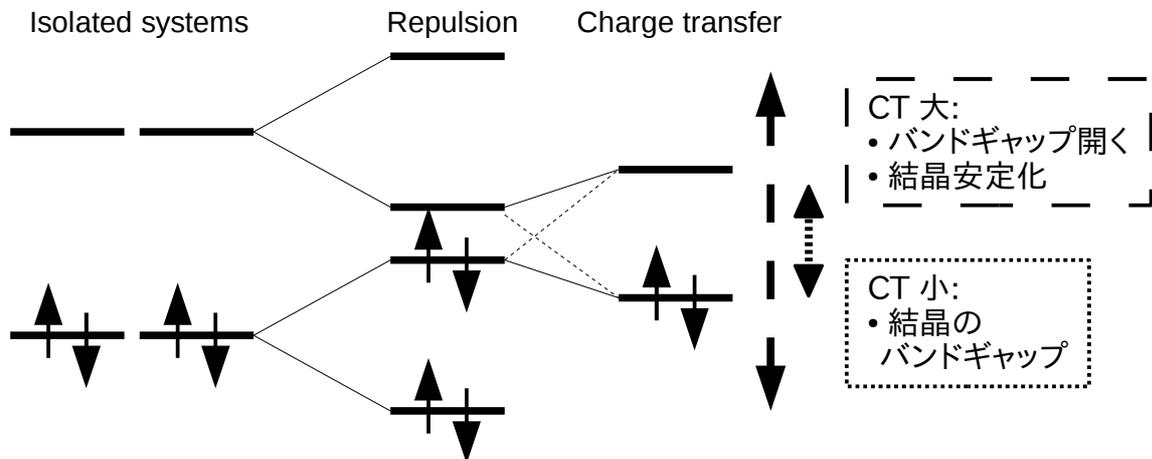


図3. 電荷移動がバンドギャップを決める模式的説明。孤立系のバンドギャップは大きい。反発相互作用によりバンド幅が拡がりバンドギャップは閉じる。電荷移動の大きい位相ではバンドギャップが開き結晶の安定化に寄与する。バンドギャップが小さい位相が結晶のバンドギャップを与える。

3P115

量子化学に基づくⅢ-V族六方晶の安定性と反応性

(横浜国大院・工) 佐々木正和, 佐藤浩太

Quantum chemical study on the structure and reactivity of Ⅲ-V hexagonal compounds

(Yokohama National University) Msakazu Sasaki, Kota Sato

【序】

Ⅲ-V族化合物である窒化ホウ素(BN)は六方晶平面構造をとることができ、その物理的・化学的性質から様々な用途で使用される。しかし、同じⅢ-V族化合物であるリン化ホウ素(BP)はいまだ六方晶平面構造は発見されていない。今回の研究では六方晶平面構造のBN及びBPの電子構造について密度汎関数法(B3LYP)による構造最適化の結果を比較研究し、さらに水素ラジカル、 BH_2 、 NH_2 、 PH_2 の各反応種を求めた安定構造の各サイトに反応させ、その反応性の違い及び構造への影響を密度汎関数法により解明することを目的とした。

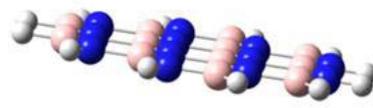
【方法】

プログラム：Gaussian09 近似法：B3LYP 基底関数：6-311G(d)

この計算条件において $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$ 及び $\text{B}_{12}\text{P}_{12}\text{H}_{12}$ をそれぞれBN、BPモデルとして計算した。まず、それぞれのモデルで平面性を厳密に保ったものと平面性を大きく崩したものを初期構造とし、構造最適化計算、振動解析計算を行った。次に得られた安定構造の各サイトに水素ラジカル、 BH_2 、 NH_2 、 PH_2 を条件を変えながら反応させたモデルの構造最適化を行った。

【結果及び考察】

BNにおいては平面性を厳密に保ったものと崩したものともに平面構造に収束した。振動数計算の結果からも実数の振動数のみをもつことから安定構造であると考えられ、Fig.1 六方晶窒化ホウ素(hBN)安定構造これは実際の六方晶窒化ホウ素の構造に一致する。



BPでは平面性を厳密に保ったモデルでは平面構造に収束したが、虚の振動数をもつため安定構造ではないことが分かった。平面性を大きく崩したモデルでは、平面構造に向かって計算が進行したが、収束した構造は完全な平面構造から少し崩れたものであった。

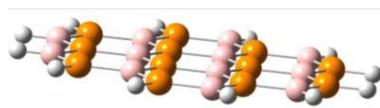
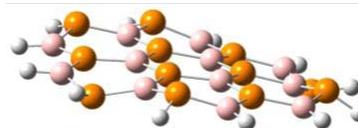


Fig.2 六方晶リン化ホウ素平面構造

非平面構造のBPのエネルギーは平面構造のものより



0.161eV低くなっており、振動数も実数のもののみ

Fig.3 六方晶リン化ホウ素非平面構造

となった。また、HOMO-LUMO差を比較すると平面構造は3.264eVで非平面構造の方は3.315eVと非平面構造の方が少し大きくなっており、最大ハードネスの原理からも非平面構造の方が安定構造であると考えられる。

得られた安定構造に水素ラジカルを反応させた。中心および外周の水素終端させた部分とそれ以外の部分それぞれのホウ素原子、窒素原子、リン原子合計6カ所で調べた。

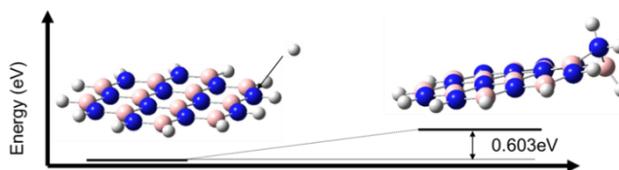


Fig.4 BNと水素ラジカルとの反応

BNは6カ所のうち、5か所でエネルギーが増大し、熱力学的に不安定になった。これは実際のBNが化学的に安定なことに一致する。

BPは6カ所すべてでエネルギーが減少し、熱力学的に有利に反応が進んだ。また、BNが反応した箇所のみ平面構造が崩れたのに対して、BPは分子全体の平面性が崩れていった。

BNは水素ラジカルとの反応性が低かったが、BPは高かったため、さらに水素ラジカルが反応した場合について計算するとFig6.のようにさらに大きく平面性が崩れた構造となった。このとき $\Delta E = -3.170\text{eV}$ となり、かなり熱力学的に有利な反応であると判断できる。

水素ラジカルと同様の反応位置の条件でBNに対しては BH_2 と NH_2 を反応させて、BPには BH_2 と PH_2 をそれぞれ反応させた。

どちらもB-N、B-P結合をつくるように反応が進みやすく、また水素ラジカルが面に対して垂直になるように結合したのに対してこれらの反応種は反応位置の隣接原子ともpopulationが存在し、面に対して斜めに結合した。

また、さらに複数反応した場合についても計算すると、反応した BH_2 と NH_2 または BH_2 と PH_2 同士が結合をつくる場合があった。ただし、面が平面ではないBPは、BNほど反応種同士が結合するモデルは多くなかった。このためBNの方が六方晶の積層成長がしやすいと考えられる。

【結言】

六方晶平面構造のBPはBNほど完全な平面構造ではないが存在することは可能であろう。その方法は同じように六方晶構造で平面性が崩れることがヘキサシラベンゼンの計算によって報告されている¹⁾ケイ素分子でも格子定数をあわせた基板上に単層膜を形成できる²⁾ことから同じような可能性があるだろう。ただし、その反応性は高く、BNが反応位置のみでの局所的な平面性の崩れであるのに対し、反応種と結合すると分子全体で崩れていってしまう。そのため成長させるためには成長反応の際の気相中の条件を厳しく選択する必要があると考えられる。

【参考文献】

- 1) Shigeru Nagase, Hiroyuki Teramae, Takako kudo J.Chem.Phys.,86(1987) 4513
- 2) Boubekeur Lalami, Hamid Oughaddou, et al Applied Physics Letters 97 (2010) 223109

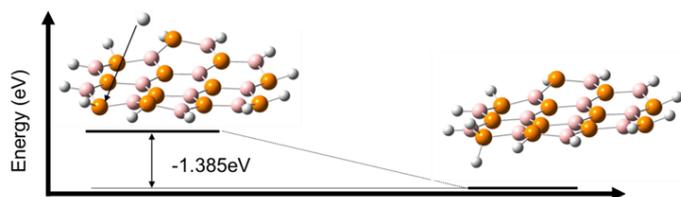


Fig.5 BPと水素ラジカルとの反応

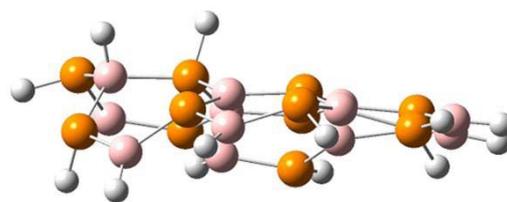


Fig.6 BPと複数の水素ラジカルとの反応

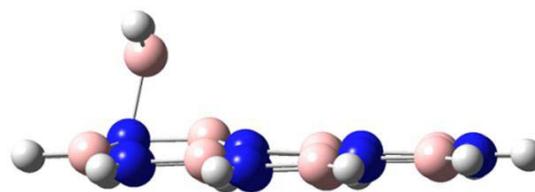


Fig.7 BNとBH2の反応

アセチルアセトン法によるルチジン誘導体の生成反応に関する理論的研究

(1 城西大理、²NTT 環境エネルギー研) 寺前裕之^{1*}、丸尾容子²

【はじめに】近年シックハウス症候群と呼ばれる、住宅内装材などの化学物質が原因で起こると考えられている目や喉の痛み、あるいはアトピー性皮膚炎などが社会的な問題になってきている。ホルムアルデヒドはこのシックハウス症候群の主な原因物質と考えられている。またホルムアルデヒドは発がん性や変異原性を持ち、人間の健康に多大な影響を及ぼす。

ホルムアルデヒドは建築材料、壁紙、塗装材料、家庭用品などに広く使用されており、WHO では 30 分での被曝量の安全値として 0.08ppm を設定するなど、低減のための対策が進められつつある。問題はどのように室内でのホルムアルデヒドの濃度測定をおこなうかである。

ホルムアルデヒドの測定には通常は溶液中ではアセチルアセトン法が用いられる。これはアセチルアセトン (β ジケトン) 2 分子とアンモニウムイオンがホルムアルデヒドと反応してルチジン誘導体が生成する反応を利用する。

このルチジン誘導体は黄色に呈色し 410nm 付近に吸収極大を持つ。この波長の吸収強度を測定することでホルムアルデヒドの濃度を決定する。しかし、アセチルアセトン法は加熱を必要とし、溶液中では有用であるが気相での測定には不向きである。

近年、丸尾らは pentane-2,4-dione ($R_1, R_2 = CH_3$) およびその置換体、1-phenyl-1,3-butanedione ($R_1 = CH_3, R_2 = Ph$) と 1,3-diphenyl-1,3-propanedione ($R_1 = Ph, R_2 = Ph$) の 3 種類の β ジケトン類とアンモニウム塩を多孔質ガラス中に存在させることにより、気相での測定に使用できることを示した。

水溶液中ではルチジン誘導体の光吸収強度が時間経過で減衰してくるが、多孔質ガラス中では減衰しない(1-phenyl-1,3-butanedione ; フェニル体)。1,3-diphenyl-1,3-propanedione (ジフェニル体) は水溶液中では反応しないが、多孔質ガラス中では反応し、また HCHO の量を増やすと、強度が減衰するといった興味深い性質がいくつか明らかになってきている。

我々は以前の研究で、これらの性質を明らかにする第一歩として、ルチジン誘導体の生成反応について *ab initio* 分子軌道法を用いて反応機構を検討したが、多孔質ガラス中の反応については検討していなかった[1]。

本研究では *ab initio* 分子軌道法を用いて多孔質ガラス中での特異的な反応性を解明することを目指し、ルチジン誘導体生成スキーム中で重要と考えられる、FLUORAL-P 生成反応についてガラスのモデルとしての $H_2Si=O$ や $(OH)_2Si=O$ が存在した時の反応がどのように変化するかについて調べたので報告する。

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G** 基底を使用し HF および MP2 法によりエネルギー勾配法を用いて、構造最適化を行った。求めた最適化構造は振動数計算により安定な点および遷移状態であることを確かめた。

【結果と考察】FLUORAL-P 生成の素反応について図 1 に示す。

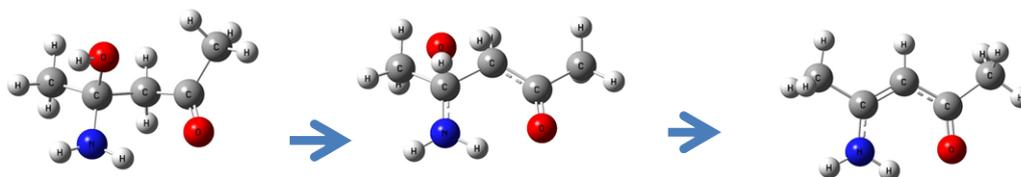


図 1 FLUORAL-P(5)生成の素反応

この反応の活性化障壁は全体の反応中で2番目に高く、また TS は反応課程中で最もエネルギーが高くなる。真空中での活性化障壁は MP2/6-31G(d,p)+ZPC レベルで 47.7 kcal/mol であり、水脱離反応としては値が大きい。ただし、溶液中でのみ反応が進行するという事実と矛盾しない。

ここで、多孔質ガラスのモデルとして、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ と $(\text{OH})_2\text{Si}=\text{O}$ を、水溶媒のモデルとして水分子を考えて、FLUORAL-P との複合体を計算した。非常に興味深いことに、図 2 に示したように、これらのモデルの Si 原子は FLUORAL-P の酸素原子と結合を作って 5 配位となってしまう。一方、炭素原子類似の $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ では結合は作らない。これは一見奇妙ではあるが、 CO_2 は結晶を作らず、 SiO_2 は結晶となることと関連していると考えられる。

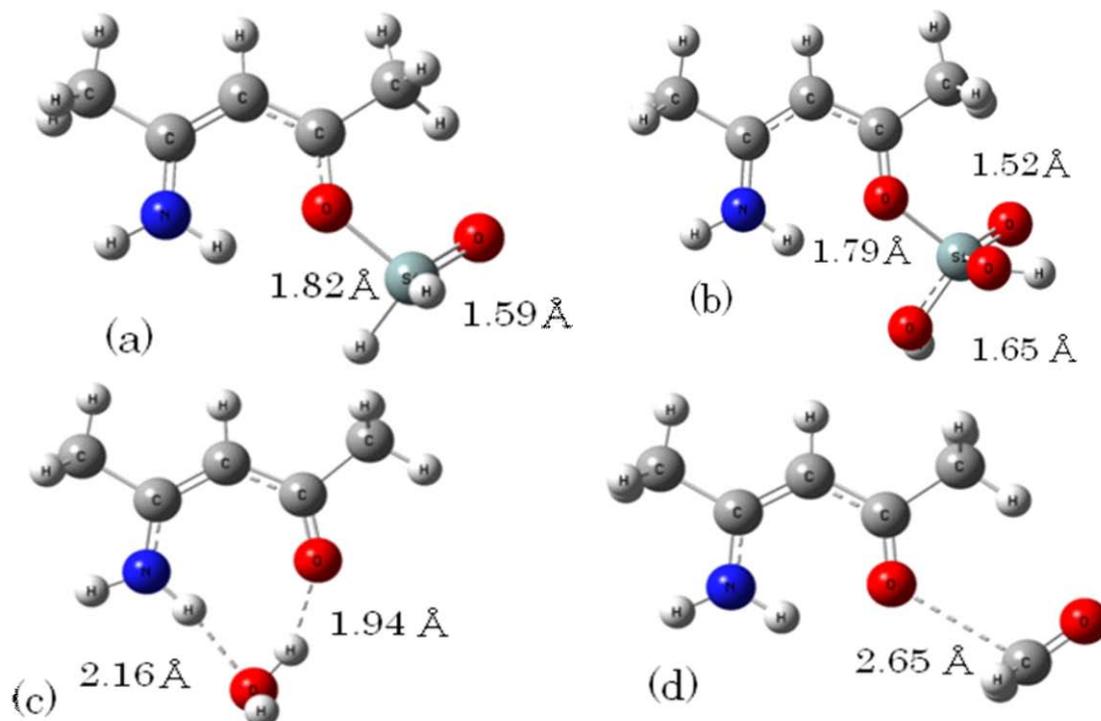


図 2 FLUORAL-P と(a) $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ 、(b) $(\text{OH})_2\text{Si}=\text{O}$ 、(c)水、(d) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ との複合体の構造

またさらに興味深いことに、この Si 原子との間に結合を作ることにより、図 1 に示した反応の活性化エネルギーが表 1 に示したように、低くなることがわかった。

Table 1. Summary of Environmental Effect

	HF/3-21G	HF/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
Gas phase	50.5	58.4	47.5
H_2O	51.6	58.0	48.9
H_2O catalyzed	38.6	60.9	42.3
H_2SiO	42.9	54.8	40.0
$(\text{OH})_2\text{SiO}$	39.2	52.5	36.9

参考文献

[1] Teramae, H.; Maruo, Y. Y., *Intern. J. Quantum Chem.*, doi: 10.1002/qua.24105

3P117

ベンゾポルフィリン/C₆₀ 誘導体界面における電荷分離過程の配向依存性

(東大院工) 永野智也, 藤井幹也, 城野亮太, 山下晃一

Orientation dependence of charge-separation process at the interface tetrabenzoporphyrin/C₆₀ derivatives

(The University of Tokyo)

Tomoya Nagano, Mikiya Fujii, Ryota Jono, Koichi Yamashita

1. 序論

近年、エネルギー問題が重視される中で半永久的に利用できる太陽エネルギーを利用した太陽電池が盛んに研究開発されている。特に原料が安価で製造が容易とされている有機薄膜太陽電池が21世紀に入ってから盛んに研究開発されるようになり、今後も新規物質開発の可能性が注目されている。有機薄膜太陽電池において高い変換効率を達成する大きな要因の一つとして、Donor と Acceptor の界面において生成した励起子を再結合させずに電荷分離させることがあげられ、この電荷分離速度を向上させるために Donor と Acceptor の界面を制御する研究が様々になされている。そして新しい分子設計による自己組織化制御や界面での分子配向制御により、今後更に電荷分離速度が向上すると考えられる。しかしこの電荷分離機構の特性はまだ十分解明されていないため、電荷分離に適した界面の様子はまだ分かっておらず、理論的なアプローチが期待されている。そこで本研究では、有機薄膜太陽電池における電荷分離機構の特性を解明し、高い変換効率達成のための要因を探ることを目的とする。具体的に Donor として tetrabenzoporphyrin (BP)、Acceptor として最近の研究で新しいフラーレン誘導体として開発された bis(dimethylphenylsilylmethyl) [60] fullerenes (SIMeF) を用いた系について、電荷分離に適した界面配向の示唆を量子化学計算を用いて行う[1]。界面配向のモデルとして、界面における二分子系に注目し、この二分子の重心間距離と相対角度という分子配向の変化に伴う電荷分離速度の変化を評価する。

2. 計算手法

量子化学計算のパッケージには Gaussian09 を用いた。分子のエネルギー計算、構造最適化には密度汎関数法 (DFT) を用い、汎関数 B3LYP、基底関数 6-31G(d)、6-31+G(d)を用いた。励起状態計算には TD-DFT を用い、汎関数 B3LYP、基底関数 6-31+G(d)を用いた。遷移双極子モーメント並びに双極子モーメントの計算には CIS を用い、基底関数 6-31G(d)を用いた。電荷分離を評価する二分子の配向には、二分子系を様々な初期構造から構造最適化したものの中で最安定だった構造及びその重心間距離、相対角度を変化させたものを用いた (図1)。電荷分離速度の計算方法としては Marcus 理論の中間温度域

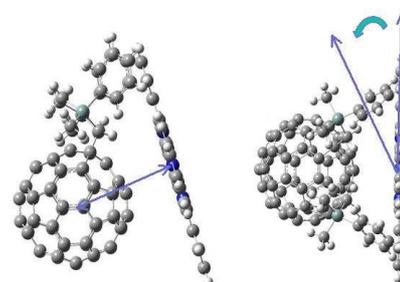


図1：分子配向のモデル図

(左：重心間距離、右：相対角度)

(分子内振動モードのフォノンエネルギーが熱揺らぎより十分小さく、溶媒振動モードのフォノンエ

エネルギーが熱揺らぎより十分大きい温度域) の式 (1) を用いた。ここで V_{if} は始状態 (励起状態) と終状態 (電荷分離状態) の電子カップリング、 λ_s は媒体の再配置エネルギー、 T は温度 (300K を用いた)、 S_q は核のスペクトル関数、 ΔG_0 は始状態と終状態のエネルギーギャップ、 ω_q は核の平均角周波数である。物理量の算出法は以下の論文[2][3]を参考にし、電子カップリングの計算には **Generalized Mulliken Hush** 法を用いて書き下した式 (2) を用いた。ここで μ_{if} は始状態から終状態への遷移双極子モーメント、 $\Delta \mu_{if}$ は始状態と終状態の双極子モーメントの差、 ΔE_{if} は始状態と終状態のエネルギー差である。

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda_s T} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-S_q) \frac{S_q^n}{n!} \exp\left[-\frac{(\Delta G_0 + \lambda_s + n\hbar\omega_q)^2}{4\lambda_s k_B T}\right]} \quad (1)$$

$$V_{if} = \frac{\mu_{if}}{\sqrt{(\Delta\mu_{if})^2 + 4(\mu_{if})^2}} \Delta E_{if} \quad (2)$$

3. 結果と考察

計算によって得られた BP の UV-VIS スペクトルの 590nm、580nm の光吸収ピークについて、電荷分離速度の重心間距離、相対角度依存性を算出した結果を示す (図 2)。電荷分離速度は各励起状態によって配向依存性が異なり、各励起状態毎に電荷分離に適した構造が存在することが示唆された。またこのような配向依存性を示す原因として、本系では電荷分離速度の項の中で電子カップリングの項の遷移双極子モーメントが最も配向依存性が強く支配的であることが分かった。つまり二分子系の最安定構造が電荷分離に最も適した配向ではなく、分子配向制御することによって更なる電荷分離速度の向上が期待できると考えられる。特に、今回の結果では相対角度については一概に言えないが、重心間距離は安定構造の重心間距離 7.0 Å より短くすることで電荷分離速度を数倍向上させられると考えられる。計算手法、結果の詳細は当日発表する。

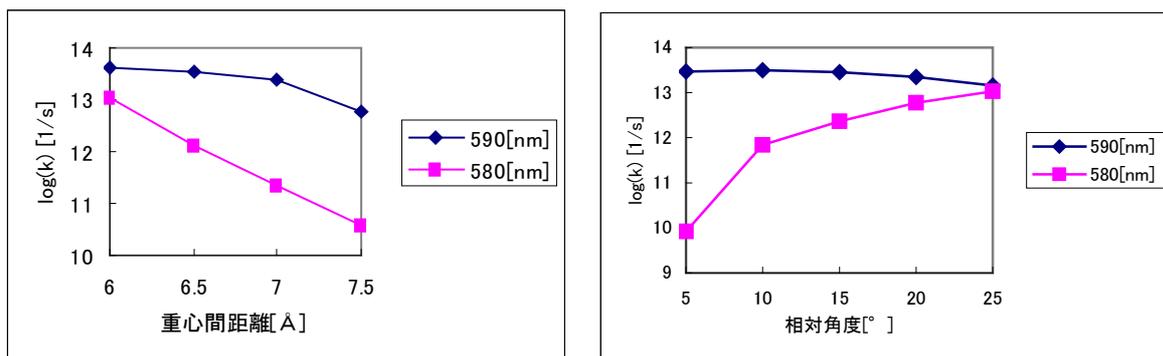


図 2 : 各励起状態からの電荷分離速度の配向依存性

参考文献

- [1] Matsuo, Y., Sato, Y., Niinomi, T., Soga, I., Tanaka, H., and Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009)
- [2] Bredas, J., Beljonne, D., Coropceanu, V., and Cornil, J., *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004)
- [3] Yuanping, Y., Coropceanu, V., Bredas, J., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15777 (2009)

カーボンナノチューブ/ポリチオフェン 界面構造の理論的研究

(東大院・工) 西村 亮彦、藤井 幹也、城野 亮太、山下 晃一

Theoretical analysis on carbon nanotube - polythiophene interfaces

(Univ. of Tokyo, Eng.) Nishimura Katsuhiko, Fujii Mikiya,
Jono Ryota, Yamashita Koichi

序論

近年、有機薄膜太陽電池はその大量生産可能性や製造時のエネルギー消費が比較的少ないこと、また素材の柔軟性などから、次世代の太陽電池として開発が進められている。その中でも、P3HT/PCBM バルクヘテロ接合太陽電池は比較的確立した成果が得られており、様々な研究がこれまでになされている¹。PCBM と同じナノ炭素材料であるカーボンナノチューブは、PCBM と比べてキャリア移動度が高い^{2,3} ことや、その高い比表面積などから、バルクヘテロ接合太陽電池材料として PCBM よりも適していると考えられる。そのため、P3HT/SWNT バルクヘテロ接合太陽電池の実現可能性について多くの研究が成されてきた。しかし、その多くは P3HT/SWNT 接合太陽電池は P3HT/PCBM 接合太陽電池と比べて著しくキャリア寿命が短く、太陽電池として実用できるレベルではないという結果に終わっている。

このような状況の中で近年、これまでの結果に比して非常に長寿命で、P3HT/PCBM 接合と比較できる程度のキャリア寿命が P3HT/SWNT 接合において得られたとする結果が報告された⁴。このことは P3HT/SWNT 接合面における P3HT がバルクの P3HT とは異なる分子構造・電子状態にあることが原因であると考えられている。

本研究の目的は、P3HT/SWNT 接合面における P3HT の分子構造・電子状態を調査し、より高効率の有機薄膜太陽電池の開発へとつなげることである。

方法

本研究ではモデル系として数百原子を含むポリチオフェンと SWNT を用意し、半経験的分子軌道法を用いて解析を行なった。

P3HT/SWNT 接合面においては P3HT は $\pi-\pi$ スタックによって SWNT と分子間結合し、SWNT に螺旋状に巻きついた構造をとることが知られている⁵。 $\pi-\pi$ スタックには

P3HTの側鎖は寄与しないと考え、P3HTの側鎖を除いたポリチオフェンとSWNTについて、様々な初期構造から構造最適化を行なった。また、 $\pi-\pi$ スタックの引力は分散力に相互作用に起因することが知られているため、PM3に分散力補正を加えたPM3-D^{6,7}を用いて構造最適化を行なった。

また、ZINDO/Sによる励起状態計算により、分子構造に依存して光学的性質がどのように変化するかについても当日報告する。

結果

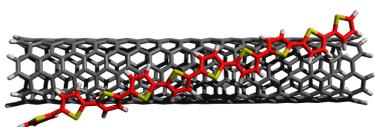


図 1: ポリチオフェン/SWNT の安定構造 (赤:ポリチオフェン骨格炭素)

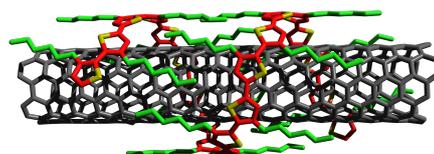


図 2: P3HT/SWNT の螺旋構造 (赤:ポリチオフェン骨格炭素 緑:側鎖炭素)

ポリチオフェン/SWNT系について様々な螺旋状初期構造からPM3-Dにより構造最適化を行なった結果、全ての初期構造について図1のようにポリチオフェンが直線状構造に収束した。また、エネルギー面はポリチオフェンがSWNT表面上を滑る方向には非常に平坦であることがわかった。このことから側鎖の存在が接合面における分子構造の決定に大きく寄与しているものと思われた。そこで側鎖を含むP3HT/SWNT系の構造最適化を行なったところ、図2のような結果が得られ、構造の決定において側鎖の重要性が示唆された。

また、図1の安定構造ではポリチオフェンの共平面性が崩れており、共平面性の崩れた構造は π 共役系の切断を引きおこし、キャリア移動度を低下させ再結合を起りやすくすると考えられるので、側鎖の存在がポリチオフェン誘導体/SWNT接合太陽電池を作成する上で重要であると思われる。

参考文献

- [1] Hauch, J. A. et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, 92, 727 – 731.
- [2] Fuhrer, M. S. et al. *Nano Lett.* **2002**, 2, 755–759.
- [3] Mihailetchi, V. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 43–46.
- [4] Stranks, S. D. et al. *Nano Lett.* **2011**, 11, 66–72.
- [5] Goh, R. G. S. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 053101.
- [6] McNamara, J. P. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2362–2370.
- [7] Morgado, C. A. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 1656–1664.

筑波大・化 頼津 典夫、相川 小春、守橋 健二

Theoretical investigation on hole transfer between different molecules

(Univ. of Tsukuba) Norio Tomotsu, Koharu Aikawa, Kenji Morihashi

[序]

有機 EL は数種の分子層を積層して陰極および陽極に電圧をかけることにより電子と正孔がそれぞれの電子輸送層・正孔輸送層を通過し、発光層で結合する。層内の同一分子間の電子移動および層間での異分子間の電子移動が有機 EL の高効率化には重要な因子となる。二分子間の電子移動においては結晶構造が明確な分子において多くの研究例があるが、結晶をとらない分子や、異分子間の電子移動についてはいまだ研究が行われていない。

本研究では、Wu ら[1]が開発した制約密度汎関数理論(Constrained DFT (以下 C-DFT)) を用いて Alq₃ または正孔輸送材 (以下 HT、具体的には BCP, CBP, NPD) の一方に正孔を置いた 2 分子の計算を行い、Marcus の理論に基づいた正孔移動速度を算出し、考察した。

[計算]

GAUSSIAN09 を用い、B3LYP/6-31G* で fac 体 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (以下 fAlq₃), mer 体 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (以下 mAlq₃), BCP, CBP, α-NPD, の各分子の中性分子とカチオン分子の安定構造を求めた。Fig-1 に BCP, CBP, α-NPD, の中性分子(黒)とカチオン分子(青)の構造を示す。

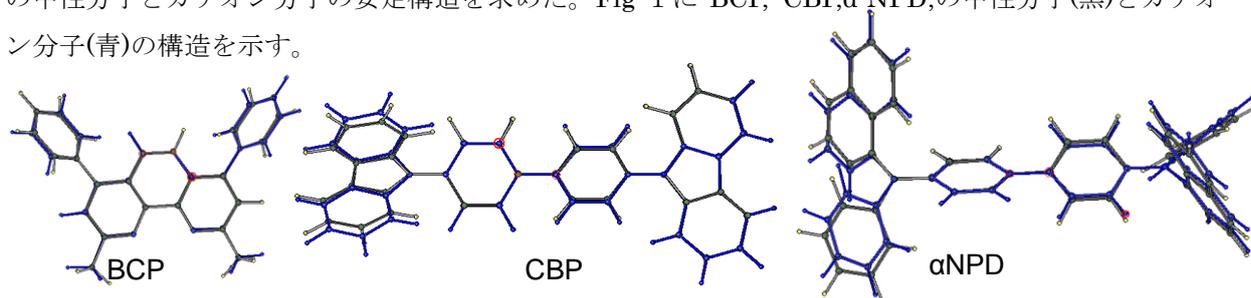
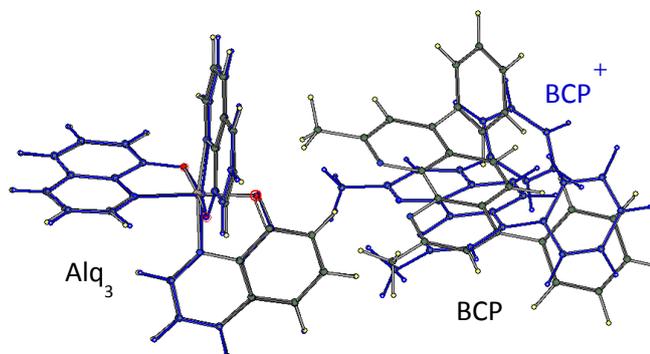


Fig-1 正孔輸送材の分子構造、青色はカチオン構造

2 分子の配座は中性分子またはカチオン分子の構造を固定し、いくつかの配座を初期構造とし、最安定構造を求めた。Fig-2 に mAlq₃ と BCP の構造を示す。黒の分子構造は mAlq₃⁺ と CBP (始状態)、青の分子構造は mAlq₃ と CBP⁺、(終状態)の安定構造である。CBP, α-NPD と mAlq₃ の構造も同様にして求めた。

Fig-1 mAlq₃⁺ と BCP の始状態(黒) と終状態(青)

更に構造異性体である fAlq₃ についても CBP, α-NPD, BCP との構造を最適化し、得られた構造の C-DFT 計算を当研究室が開発した DFT 計算ソフトを用い[2]、B3LYP/6-31G で行い、電子状態から

Marcus 理論を用いて速度定数を求めた。

[結果と考察]

計算で得られた Marcus パラメータと速度定数を Table-1 にまとめた。Alq₃⁺ + HT → Alq₃ + HT⁺ の反応を正方向、その反対を逆反応とした。

Table-1 正方向の移動速度

	mAlq3-BCP	mAlq3-CBP	mAlq3-NPD	fAlq3-BCP	fAlq3-CBP	fAlq3-NPD
エネルギー差 kJ/mol	23	9	58	24	50	120
活性化エネルギー kJ/mol	34	10	137	29	186	6086
正移動の速度定数 s ⁻¹	1.91E+08	9.72E+12	1.73E-12	2.16E+09	1.20E-18	0.00E+00
逆移動の速度定数 s ⁻¹	3.32E+12	2.68E+09	4.17E-41	5.23E+13	1.90E-31	0.00E+00

BCP は正逆ともに移動速度が大きく、特に逆反応の方が速いという結果を得た。Fig-3 に fAlq₃ と BCP との電子移動の際の Corresponding Orbitals を示した。

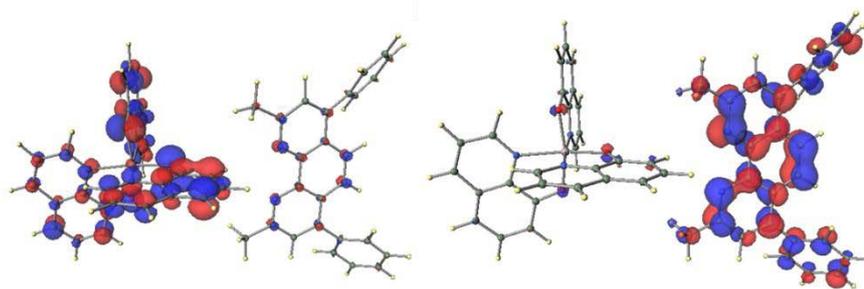


Fig-3 fAlq₃ と BCP の正孔輸送における移動前後の Corresponding Orbitals

CBP も同様な傾向を示しているが、正逆反応の速度定数の大きさは BCP の場合と反対になっている。更に fAlq₃ に対しては移動速度が低下している。Fig-4 に fAlq₃ と CBP の正孔移動前後の構造と Corresponding Orbitals を示した。mAlq₃ と fAlq₃ では配座が異なり、Alq₃ に CBP が接近して安定構造を取る際に fAlq₃ は mAlq₃ に比べ、接近しにくいのために、軌道の相互作用が起きにくくなっていると考えられる。

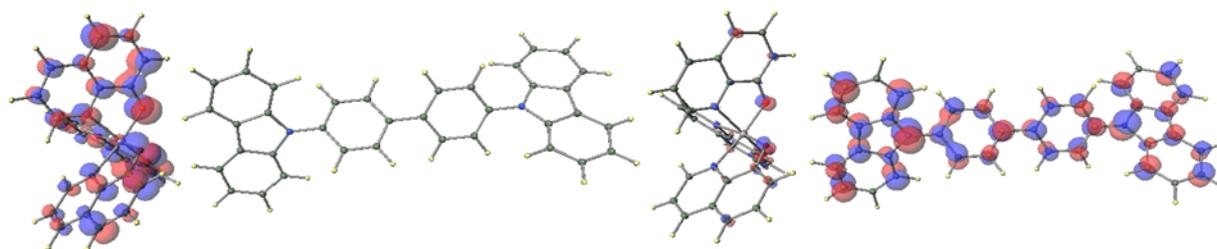


Fig-4 fAlq₃ と CBP の正孔輸送における移動前後の Corresponding Orbitals

これに対し生成系のエネルギーが反応系のエネルギーよりかなり大きな NPD は正方向も逆方向も活性化エネルギーが高く、正孔の移動はほとんど起こらないと考えられる。

[参考文献]

[1] Q. Wu, T. Van Voorhis, Phys. Rev. A 72, 024502 (2005).

[2] T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, Chem. Phys. Lett., 511, 219 (2011).

3P-120

カーボンアロイ触媒の電子状態と触媒活性に及ぼす置換基効果

(東大院・工) 畑 智行, 牛山 浩, 山下 晃一

CACs electronic state of carbon alloy catalyst and substituent effects on the catalytic activity

(University of Tokyo, Eng) Hata Tomoyuki, Ushiyama Hiroshi, Yamashita Koichi

1 緒言

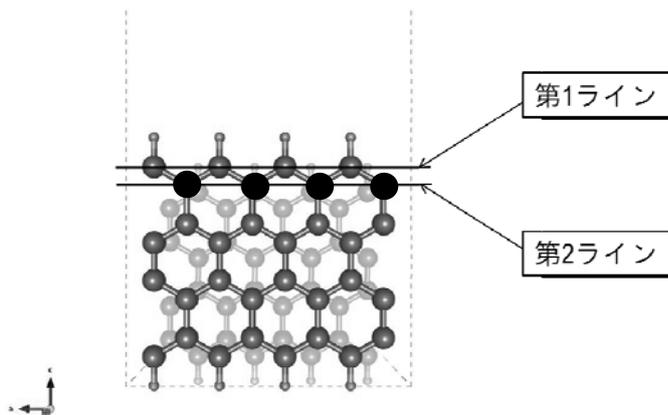
燃料電池とは、水素が酸素によって酸化される際に放出される自由エネルギーを、直接電気エネルギーに変換するデバイスである。近年では非白金系正極触媒の研究が行われており、正極においては、ZrTa酸化物や錯体添加フロン樹脂、炭素素材等が触媒活性を示すことが発見されている。今回は、炭素素材のなかでもグラフェンナノリボンを層状に配置した触媒構造であるカーボンアロイ触媒(CACs) に注目した。

CACs は、酸素のエッジ上への吸着により、酸素還元触媒として働くことが実験から予想されており、代替正極材料として注目されている。正極での酸素還元反応は、CACs への吸着反応と酸素への電子移動反応の二つの素過程に分けられる。後者の電子移動反応が律速であり、よってCACs と吸着酸素のエネルギー準位を比較することで、触媒活性を定量的に評価できることが知られている。また、第一原理分子動力学計算により、CACs の表面を窒素等の他元素で置換することで、触媒活性の上昇が期待される結果が得られている[1][2]。しかし、そもそも酸素がCACs 上に吸着するか否かに関しては、吸着機構が不明瞭なため明確な基準がなく、活性の確認はできても、設計への指針が示されていないのが現状である。以上より、CACs の触媒設計において、酸素還元反応の活性を総括的に評価し設計指針を開発するためには、酸素の吸着機構を知ることが極めて重要である。以上を背景として本研究では、多数の窒素置換CACs触媒モデルに対して第一原理電子状態計算を行い結果を比較することで、CACs の酸素吸着機構及び窒素置換の効果についてより深く理解することを目的とする。具体的には、窒素の置換箇所が吸着機構に与える影響を化学的に評価することを目指した。

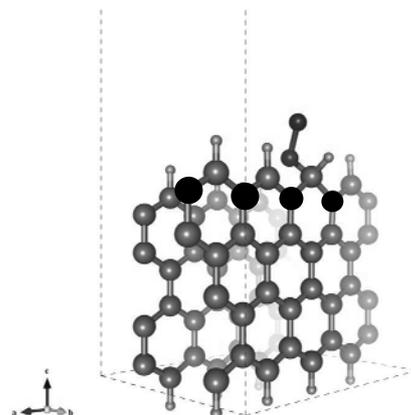
2 方法

今回は、以下のようなCACs モデルを、置換数を変えて計9 種類作成した(図1)。以降はモデルをmodel[置換数-置換箇所] と呼称し、置換箇所の指定には図1のように定義したラインを用いた。例えば図2 の場合は窒素を第2ラインに4置換しているため、model[4D-2L] と呼称する。置換していないCACs はmodel0 とした。先行研究から、第1 ライン置換構造は酸素が吸着しないことが分かっている。CACs 触媒モデルの計算には、密度汎関数法(DFT)、汎関数にはGGA-RPBE、基底関数にはDZP 局在基底を採用し、計算パッケージにはsiesta-2.0.1を用いた。すべてのモデルについて吸着媒単独での状態密度を比較した結果、先行研究における触媒活性の変化に伴うピークシフトが確認できたものの、吸着機構については多くの情報は得られなかった。そのため、CACs モデルに実際に酸素を吸着させ、その状態密度を計算し比較した(図2)。先行研究で発見された素過程の通り[1]、エッジ端

の炭素に酸素が吸着することで反応が進行すると仮定している。また状態密度のピークに対応する軌道を調べ、酸素の分子軌道と吸着媒との相互作用を調べることで、吸着機構とその変化を説明した。



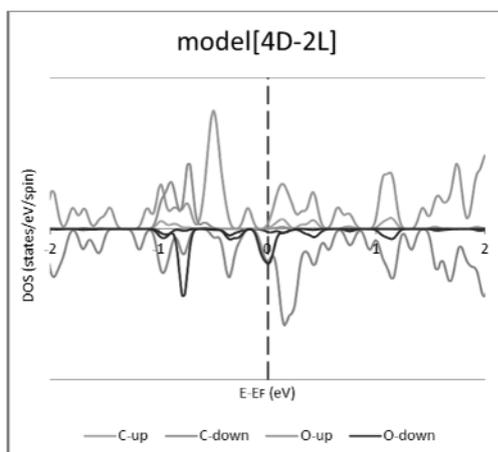
(図1：置換モデル)



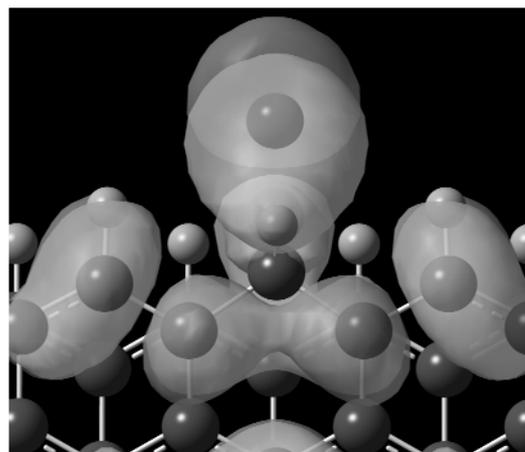
(図2：酸素吸着モデル)

3 結果

モデルに対し酸素を吸着させたところ、先行研究と同様に第1ライン置換構造は酸素が吸着しなかったのに対して、第2ライン置換構造には酸素が吸着した(図2)。また、model0に対しても酸素は吸着した。計算結果の考察には、置換の影響が顕著だろうとの考えから、まず4置換モデルを用いた(図3)。酸素分子単体とのエネルギーを比較することにより、CACsのFermi エネルギー近傍の軌道と相互作用している軌道は、酸素の $1\pi_g^*$ 軌道であると分かった。状態密度のピークに対応する軌道を見ていくと、Fermi エネルギー近傍においてエッジ上の水素と炭素間の反結合性軌道や、吸着スポット上に状態がない非結合性軌道を見ることができた。また両モデルの状態密度について、酸素の軌道に相当するピークにおける電子の占有状態を調べると、吸着しなかったmodel[4D-1L]では水素炭素間の反結合性軌道(図4)を2電子が占有している一方で、吸着したmodel[4D-2L]では反結合性軌道と非結合性軌道とがFermiエネルギー上で縮退し、電子が分数占有することで、構造が安定化していることが分かった。以上のような酸素分子とCACsの軌道相互作用を、軌道相関図を用いて解析した。



(図3：状態密度図)



(図4：反結合性軌道)

[1] T. Ikeda, M.Boero, S.-F. Huang, et al.: *J. Phys. Chem. C*, 2011.

[2] S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, et al.: *Phys. Rev. B*, 2009.

3P-121

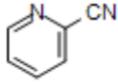
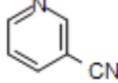
DFT 計算を用いたニトリルの水和反応における CeO₂触媒の基質特異性の検討

(名古屋大学大学院・工) 吉川幸男, 沢邊恭一, 薩摩篤

Theoretical study on substrate specificity of a CeO₂ catalyst for nitrile hydration using DFT calculation

(Nagoya Univ.) Yukio Yoshikawa, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma

【序】 塩基性触媒を用いたニトリルのアミド化は、OH⁻の CN 基への求核攻撃による水和反応で開始する。水溶液中で OH⁻を供給できる CeO₂触媒はニトリルの水和反応に高活性であることが報告された^[1]。NaOH 水溶液を用いたニトリル水和反応では、α位にヘテロ原子を持つ 2-シアノピリジン(以下 2CNPy)よりも γ位にヘテロ原子を持つ 4-シアノピリジン(同 4CNPy)のほうが高収率であり、これは各基質分子の LUMO による求核試薬反応性の予想と一致する。しかし、CeO₂触媒を用いた反応では、Table 1 に示すように 2CNPy の収率が 99%となり、3CNPy と 4CNPy はほとんど反応しない。さらに、他の基質でも $X-C\equiv N$ (X:ヘテロ原子)の構造を持つ基質に対し、高収率でアミド化が進行するという基質特異性が CeO₂触媒で発現した^[1]。この反応の律速段階は CeO₂表面で生成した OH⁻の求核攻撃であることが示唆されている。したがって、基質の CN 基が表面 OH 基と隣接する吸着構造をとると、反応

	(a)2CNPy	(b)3CNPy	(c)4CNPy
Nitrile			
Yield [%]	>99 (30°C, 12h)	5 (100°C, 24h)	4 (100°C, 24h)

$R-C\equiv N$	+	H_2O	$\xrightarrow{CeO_2}$	$R-C(=O)NH_2$
Nitrile				

Table 1 CeO₂触媒を用いたアミド化の基質適応性

が進行しやすいと考えられる。我々は、基質特異性を発現する基質分子は、ニトリルの N とヘテロ原子の両者が表面と二点結合する吸着構造をとることで、CN 基が触媒表面と接近可能になると予想した。そこで、反応活性と予測されている CeO₂(110)表面における 2CNPy と 4CNPy の吸着構造を DFT 計算によって研究し、CeO₂触媒の基質特異性について検討した。

【計算方法】 DFT 計算には 30Ry のカットオフエネルギーを持つ平面波基底を用い、擬ポテンシャルとして Vanderbilt の ultrasoft 型のもので採用した。CeO₂表面には 2×2 の大きさの (110)面を 6層または 3層重ねたスラブ模型を用い、真空層の厚さは 14 Åとした。汎関数は PBE を使用し、1.5eV の Hubbard U 値で DFT+U 計算を行った。サンプル k 点は Monkhorst-Pack による 2×2×1 を使用した。吸着エネルギーは $E_{ad} = E(\text{孤立系}) - E(\text{吸着系})$ と定義し、正の値が安定な吸着を示す。計算プログラムは pwscf を用いた。構造最適化計算では、表面 2層と吸着分子の座標を自由にして最適化計算した。

【結果と考察】 CeO₂表面には Lewis 酸点となる Ce 原子が存在するので、この酸点と基質の塩基点である N 原子が相互作用して吸着すると考えられる。そこで、最初に欠陥のない CeO₂表面と 2CNpy および 4CNpy の吸着構造を調べることで、2CNpy が二点のヘテロ原子を介して吸着するかどうかを検討した。6層のスラブ模型上での吸着構造と吸着エネルギーを Fig. 1 に示す。

¹ M. Tamura, H. Wakasugi, K. Shimizu, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.*, **17**(2011), 11428.

4CNpy ではニトリルまたはピリジン環の N のどちらかで吸着し、分子が直立した構造となる。

それに対して、

2CNpy ではニトリル

とピリジン環の二つの N が表面 Ce 原子

と結合する。この構造では CN 基が表面

に対して斜め横の配向となるが、N 原子

二点と表面 Ce 原子間

で共有結合していることは Fig.1(d)の電子密度で確認された。

なお、構造(c)の吸着エネルギーは

構造(a)と同じであり、二点で吸着しているにも関わらず吸着結合は強くなっていない。これは、

二点結合をすると各 N 原子とルイス酸点の間の距離(Fig.1(c) 2.93 Å, 2.89 Å)が、一点結合で吸着

する構造(Fig.1(a) 2.73 Å)より離れてしまうためである。

次に表面 OH 基が存在する CeO₂(110)表面の酸点の強さについて

考察する。なお、以下はすべて 3 層のスラブ模型を用いた計算結果

である。CeO₂ 触媒の水和反応では、酸素欠陥サイトで水が解離して

生成した表面 OH 基が水と反応に関与すると示唆されている^[1]。

そこで、欠陥サイト上で水が解離した構造を最適化計算したところ、

Fig.2 の結果を得た。表面 OH 基は表面に対する配向が異なる 2 種類

の構造が得られた。したがって、これらの OH 基に隣接する Ce

原子のルイス酸点も二種類存在する。垂直な OH 基側の Ce 酸点を

A サイト、横向きの OH 基側の Ce 酸点を B サイトとする(Fig. 2)。

これらの酸点と OH 基のない表面の酸点の強さを比較するため、塩基分子として HCN 分子を用

いて吸着エネルギーを計算した(Table 2)。

その結果、OH 基が存在する表面の方が A、

B サイトでそれぞれ 0.03、0.05 eV 吸着エ

ネルギーが小さくなった。したがって、

OH 基の存在下では、ルイス酸強度はやや

弱くなっている。しかし、2CNpy の吸着

エネルギーは、OH 基が存在する表面の方

が 0.13 eV 大きい。各酸点の強さは弱い

が、

OH 基の存在下で Ce 間距離が 3.88 Å から 4.02 Å に伸び、2CNpy の CN 側の吸着で Ce-N-C の間の

角度が 121° から 126° に広がったため、CN 側の酸-塩基相互作用が強くなり、二点吸着が強

まったと考えられる。

以上の結果より、次のことが示唆される。CeO₂(110)表面の $[\bar{1}10]$ 方向に並んだ Ce 間距離は約

4 Å である。基質分子において、塩基点となる N 原子とヘテロ原子 X が 4 Å より若干短い距離で

横に並ぶ構造 $X \backslash \text{N}$ があると、CeO₂(110)表面はこの基質分子を二点で吸着できる。そのた

め、CN 基は表面に接近可能となり、水と反応において基質特異性が現れる。

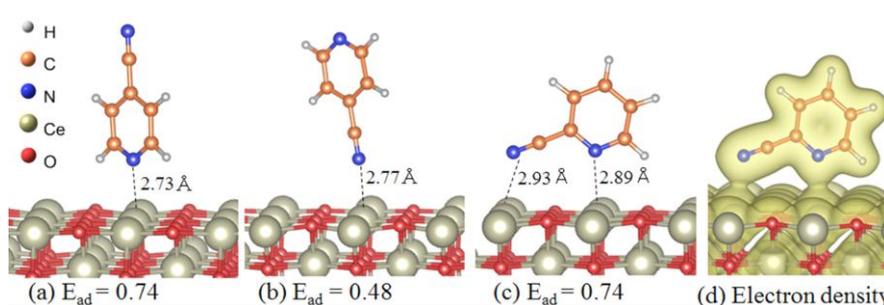


Fig.1 4CNpy(a) (b)と 2CNpy(c)の吸着構造および吸着エネルギー(eV). (d)は 2CNpy 吸着の電子密度等高面(0.02 a.u.⁻³) .

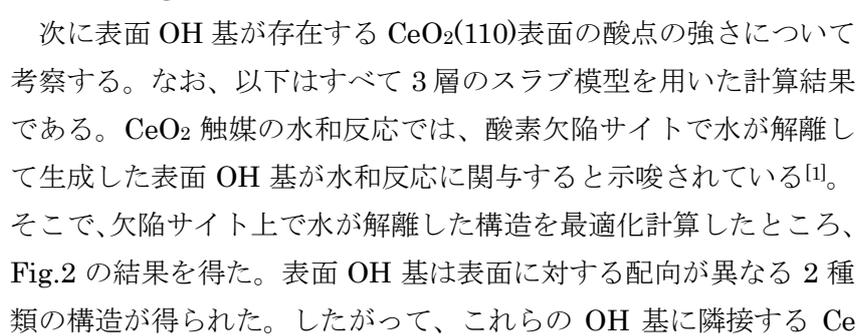


Fig.2 酸素欠陥上で解離吸着した H₂O の最適化構造

CeO ₂ 表面	吸着分子	吸着サイト	E _{ad} (eV)
with OH adsorbates	HCN	A site	0.23
		B site	0.21
without OH adsorbates	2CNpy	A sites	0.75
		HCN	0.26
	2CNpy		0.62

Table 2 CeO₂表面に 3 層スラブ模型を用いたときの吸着エネルギー

以上の結果より、次のことが示唆される。CeO₂(110)表面の $[\bar{1}10]$ 方向に並んだ Ce 間距離は約 4 Å である。基質分子において、塩基点となる N 原子とヘテロ原子 X が 4 Å より若干短い距離で横に並ぶ構造 $X \backslash \text{N}$ があると、CeO₂(110)表面はこの基質分子を二点で吸着できる。そのため、CN 基は表面に接近可能となり、水と反応において基質特異性が現れる。

【緒言】 地球温暖化抑制と石油に替わる炭素源確保を両立しうる手段として、光エネルギーを利用した CO₂ 還元が盛んに研究されている。最近、我々は酸化物半導体の表面に金属錯体を連結した新奇な CO₂ 還元光触媒を見出した[1]。さらに、この触媒を水酸化触媒系と組み合わせることにより CO₂ と H₂O からギ酸 HCOOH を生成することに成功し、初の人工光合成系として提案した(Figure 1)[2]。一方、反応効率はまだ低く、その向上が課題となっている。還元側触媒は、半導体を光励起し、生じた励起電子を表面の金属錯体に移動させ、錯体上で CO₂ を還元する。ゆえに、触媒の活性は半導体表面と錯体の電子状態、およびそれらの相互作用に依存すると推測されるが、その詳細は明らかになっていない。そこで、実験的解析と量子化学計算を併用して詳細を解明し、触媒活性の向上につなげたいと考えている。本研究ではその一環として、酸化チタンクラスターに Re トリカルボニル錯体 Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl を連結した系を CO₂ 還元光触媒のモデルとして計算を行い、電子状態を解析した。特に錯体と半導体を架橋するアンカー部位 X に着目し、その電子的性質が錯体の電子状態に与える影響を詳細に解析したので報告する。

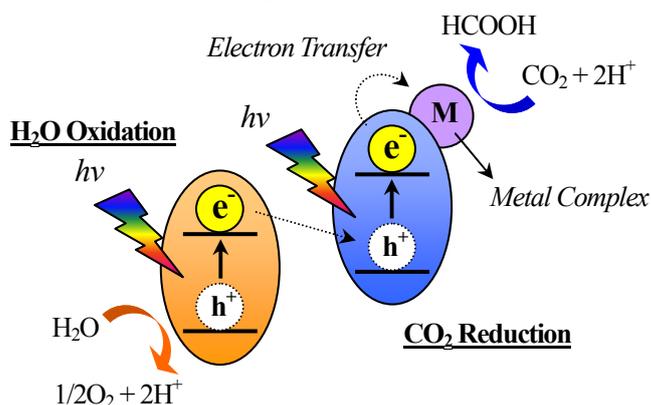


Figure 1. Total reaction of the Z-scheme system for CO₂ conversion to formic acid.

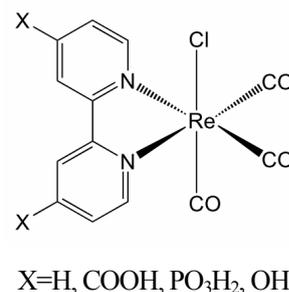


Figure 2. Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl.

【計算の詳細】 計算法として B3LYP を汎関数とする密度汎関数法、基底関数系として LANL2DZ を用いた。ただし、P 原子には cc-pVDZ の分極関数を追加した。全ての計算は、Gaussian03 を用いて行った。

[Re 錯体] Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl のトリカルボニル (CO)₃ は赤外吸収スペクトルに特徴的なピークを与え、実験的にも容易に解析できる。そこで、X=H, COOH, PO₃H₂, OH の各錯体について構造最適化および振動計算を行い、アンカーの電子的性質と (CO)₃ 伸縮振動数の相関を解析した。さらに、錯体の電荷を ±1 として同様の計算を行い、電荷状態と振動数の相関を解析した。

[複合体モデル] Re 錯体は酸化チタン表面に対し、2つのアンカー部位で吸着した構造をとることが示

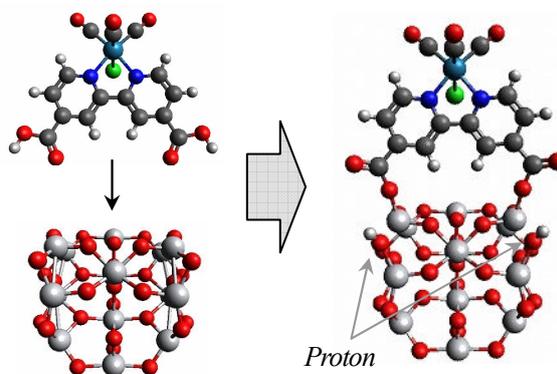


Figure 3. Re complex-TiO₂ cluster hybrid model. Re(4,4'-COOH₂-bpy)(CO)₃Cl is presented as an example.

唆されている[3]。一方、 $(\text{TiO}_2)_n$ の $n=10-16$ のクラスターの構造および物性に関しては、詳細な理論的研究が行われている[4]。本研究では、その中で2座吸着構造を表現可能な $(\text{TiO}_2)_{15}$ クラスターに $\text{X}=\text{COOH}$, OH の錯体を連結し、半導体表面に連結された錯体を表現した(Figure 3)。X より解離した2つのプロトンとともにクラスター上の酸素原子に吸着させ、モデルの電荷を中性とした。構造最適化、振動計算および自然電子密度解析を行い、錯体単体の性質と比較した。

【結果および考察】 Re 錯体単体に関する計算結果を Table 1 に示す。いずれも $(\text{CO})_3$ 伸縮振動に特徴的な3つの振動モードが見られた。X=H に対し、X が電子吸引性置換基となる $\text{X}=\text{COOH}$, PO_3H_2 では振動数増、電子供与性置換基となる $\text{X}=\text{OH}$ では振動数減となった。また、全ての場合で電荷+1 では中性状態に対して振動数増、-1 では振動数減となった。錯体の HOMO および LUMO では、CO 結合が反結合性となっている(Figure 4)。ゆえに、錯体が電子不足となり、HOMO から電子が抜けると CO 結合は強く、電子豊富となって LUMO に電子が入ると弱くなると考えられる。振動数は結合が強いほど高いため、振動数の計算結果は軌道から予測される挙動と整合する。すなわち、半導体に連結した錯体の電子状態は、 $(\text{CO})_3$ 伸縮振動の振動数変化より推定できる。次に、 $\text{X}=\text{COOH}$, OH の錯体を連結した複合体モデルの計算結果を Table 2 に示す。振動数は、 $\text{X}=\text{COOH}$, OH ともに錯体単体の場合に近い。また、錯体部位の電荷は中性に近く、錯体・半導体間の顕著な電子的相互作用は生じていないと考えられる。実際の半導体表面には、本モデルでは考慮していない構造のゆらぎや欠陥が存在しうる。また、錯体以外にも水分子や酸素分子が吸着している可能性がある。錯体の電子状態に影響しうるこれらの因子を近似的に考慮した計算も進めており、当日はそれらの結果も合わせて報告する。

【参考文献】

- [1] Sato, S.; Morilawa, T.; Sacki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5101.
 [2] Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T.; Uemura, K.; Suzuki, T. M.; Tanaka, H.; Kajino, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15240.
 [3] Anfuso, C.; Snoeberger, R. C.; Ricks, A. M.; Liu W.; Xiao, D.; Batista, V. S.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6922.
 [4] Qu, Z.-W.; Kroes, G.-J. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 16808.

Table 1. Frequencies of $(\text{CO})_3$ stretching in $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ complex (cm^{-1}).

X	molecular charge		
	neutral	+1	-1
H	1879.1	1962.5	1839.4
	1902.1	1966.4	1854.0
	1982.4	2039.6	1949.9
COOH	1886.8	1958.1	1850.1
	1909.8	1961.3	1866.4
	1984.5	2041.5	1957.6
PO_3H_2	1886.3	1964.3	1846.8
	1908.1	1966.6	1867.0
	1984.8	2040.0	1957.4
OH	1875.7	1955.7	1840.5
	1898.0	1962.5	1854.6
	1980.7	2036.5	1951.3

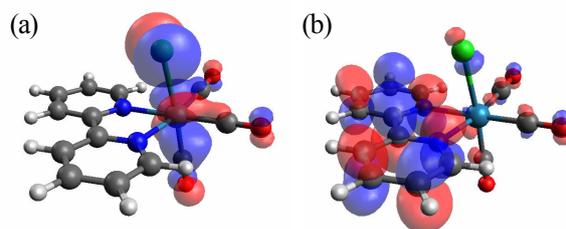


Figure 4. Molecular orbitals of $\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}$
 (a) HOMO, (b) LUMO

Table 2. Frequencies of $(\text{CO})_3$ stretching and natural charge ρ in Re complex - TiO_2 cluster hybrid.

	X=COOH	X=OH
Frequencies (cm^{-1})	1885.7	1873.9
	1910.6	1900.3
	1984.3	1980.1
$\rho[\text{Re-complex}]$	+0.247	+0.300
$\rho[(\text{TiO}_2)_{15}]$	-0.247	-0.300

3P123

分子動力学法を用いた水素ハイドレートの研究

(金沢大院・自然) 東 真史, 三浦 伸一

A molecular dynamics study on hydrogen hydrate

(Kanazawa Univ.) Masashi Higashi, Shinichi Miura

【序】

クラスレートハイドレート構造と呼ばれる、水分子が水素結合によりかご状の構造をとり、その中に通常はガスとして存在する分子（ゲスト分子）を取り込むことができる構造がある。ガス分子と水分子の間には化学結合は存在せず、ガス分子と水分子との相互作用でゲスト分子を閉じ込めている。このハイドレートに水素分子が取り込まれたものが水素ハイドレートである。また、水素が氷の様々な多形に取り込まれた構造が知られている。水素ハイドレートは水素の貯蔵物質として期待されており、環境に優しいエネルギー源として次世代エネルギーの有望な候補の一つとして、メタンハイドレートと共に注目されている物質である[1]。

一方、水素ハイドレート中の水素分子は一つの空隙中に静止しておらず、非常に速い速度で氷の空隙間を動き回っていることが実験より示唆されている[2]。水素分子の拡散係数は通常の固体中のものと比べて桁違いに大きく、むしろ液体に近い値を持つ。このことより拡散過程の活性化エネルギーが低いことが予想される。つまり、この水素ハイドレートが他の固体の物質と比べて何か特徴的な構造特性を持つことが予想される。本研究では、水素ハイドレートの経路積分分子動力学計算 (PIMD) を実施し、その性質の解析を行った。

【計算方法】

本研究では、水分子のモデルにはq-TIP4P/F[3]を用いた。このq-TIP4P/F は、分子間相互作用に剛体モデルのTIP4P/2005[4]のパラメーターを用いた4サイトのフレキシブルモデルである。水素分子はフレキシブルモデルを用いる。水素分子の分子間相互作用のパラメーターには剛体モデルに採用されているものを用いた。水分子内の相互作用はモースポテンシャルをテーラー展開し4次までの式としたもので表す。水素分子のH-H結合の相互作用にも同様に修正したモースポテンシャルを用いる[5]。また、水分子はH-O-H結合角に関するポテンシャルには調和型の関数を用いた。分子間相互作用は水分子の酸素-酸素間、水分子の酸素-水素分子の重心間でLJポテンシャルタイプの相互作用をする。部分電荷としては、水分子は水素原子にプラスの電荷がありOサイトにマイナスの電荷がある。水素分子は水素原子にプラスの電荷があり重心の位置にマイナスの電荷がある。電荷のあるサイト同士でクーロン相互作用をし、クーロ

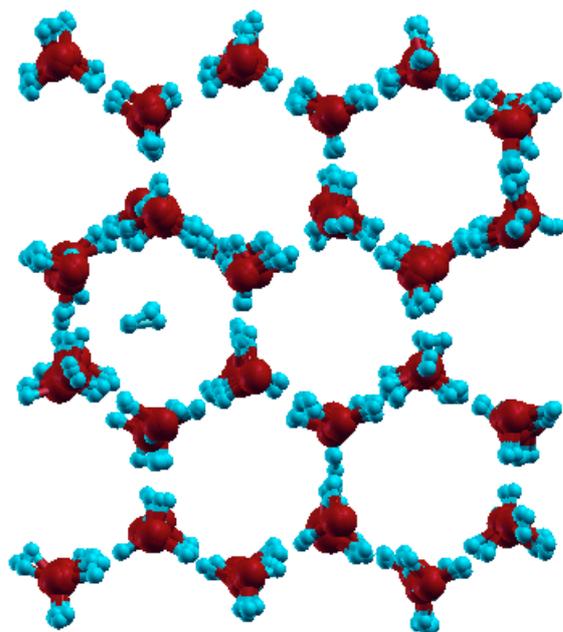
ン相互作用の計算にはエwald法を用いた。計算方法としては経路積分分子動力学法を用いた。離散化した経路積分表示により、分配関数は

$$Z_M(\beta) = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int \cdots \int \left\{ \prod_{i=1}^N \prod_{s=1}^M d\mathbf{r}_i^{(s)} \right\} e^{-\beta W_M(\mathbf{r}_i^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_i^{(M)})}$$

となる。またこのときの W_M は、

$$W_M(\mathbf{r}_i^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_i^{(M)}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^M \frac{1}{2} m \omega_M^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{M} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)})$$

である。これは、温度 T における各分子 M 個のサイトからなる N 個の環状高分子の系の相互作用と等しい。各サイトは最隣接のサイトとバネで結合されており、分子間では同じラベルのサイト間のみに元の相互作用の $1/M$ 倍の相互作用をする。ここで、高分子の各サイトに仮想的な運動量と質量を導入し、運動方程式を導き、分子動力学計算 (MD) を実行する。



図：平衡化後のスナップショット

氷の構造には氷Ihを用いた。全水分子数を96個とした。そして、氷の中に水素分子を一つ入れた状態で計算を行った。温度は100Kとし、温度制御には能勢-Hoover鎖法を用いた。左図は平衡化後のスナップショットを示す。計算結果、解析結果は当日示す。

参考文献

- [1] W. L. Mao, C. A. Koh, and E. D. Sloan, Phys. Today 42 October 2007 .
- [2] H. L. Strauss, Z.Chen, and C.-K.Loong, J. Chem. Phys, **101**, 7177 (1994) .
- [3] S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys, **131**, 024501 (2009) .
- [4] J. L. F. Abascal, and C. Vega, J. Chem. Phys, **123**, 234505 (2005) .
- [5] J. Schaefer, W. A. Lester Jr, D. Kouri, and C. A. Wells, Chem. Phys. Lett. **24** (1974) .

3P124 時間依存断熱状態法のナノカーボンへの応用： 近赤外フェムト秒パルス誘起振動ダイナミクスの動力学計算

(東北大院理¹) 山崎 馨¹, 中村 堯祉¹, 新津 直幸¹, 菅野 学¹, 河野 裕彦¹

Application of Time-Dependent Adiabatic State Approach to Nanocarbons: Simulation of Near-infrared Excitation of Raman Active Modes

(Tohoku Univ.¹) Kaoru Yamazaki¹, Takashi Nakamura¹, Naoyuki Niitsu¹,
Manabu Kanno¹ and Hirohiko Kono¹

1. 序論

近年、高い強度を持ったフェムト秒 (10^{-15} 秒, fs) 幅の近赤外レーザーパルス (近赤外フェムト秒パルス) は、ナノカーボン製分子回路の作成に利用できると期待されている[1]。近赤外フェムト秒パルスがナノカーボンに照射されると、そのパルス形状に依存して異なる分子振動にエネルギーが注入される[2,3]。この振動エネルギーが他の振動モードに再分配されて、ピコ秒 (10^{-12} 秒, ps) からマイクロ秒 (10^{-6} 秒, μ s) 程度の時間スケールで転位や炭素フラグメントの脱離などの構造変形が起きる [2,3]。このため、ナノカーボンの近赤外フェムト秒パルス誘起構造変形の動力学を解明するには、少なくともパルス照射から構造変形に至るまでの数十 ps から数 ns の分子動力学 (MD) 計算を効率良く実行する必要がある。

そこで我々は、近赤外フェムト秒パルスにより誘起されるカーボンナノチューブなどの大型のナノカーボンの動力学を高速かつ半定量的に追跡できる時間依存断熱状態 DFTB/MD 法を開発した。この手法では、レーザー電場との相互作用により時々刻々と変形する時間依存断熱ポテンシャルエネルギー曲面(時間依存断熱 PES) $E_n(\mathbf{R}, t)$ [4]が原子核に及ぼす力を、半経験的分子軌道法の1つである Self-consistent charge density functional based tight binding (SCC-DFTB)法[5]により求め、MD 計算を行う。本発表では時間依存断熱状態 DFTB/MD 法の概略と近赤外フェムト秒パルス(列)を用いた C_{60} フラーレンの非共鳴ラマン振動励起ダイナミクス[3]への適用例について議論する。

2. 理論：時間依存断熱状態 DFTB/MD 法

まず、時間依存断熱状態 DFTB/MD 法の基礎となる時間依存断熱状態法[4]について概説する。時刻 t 、核座標 \mathbf{R} における時間依存断熱ハミルトニアン $H(\mathbf{R}, t)$ が、レーザー電場が印加されていないときのハミルトニアン $H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ 及びレーザー電場と分子の電気双極子相互作用 $V(t) = -\mu\varepsilon(t)$ の和で書き表されるとする。この $H(\mathbf{R}, t) = H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0) + V(t)$ を各時刻において定常状態のシュレディンガー方程式 $H(\mathbf{R}, t) \Psi_n(\mathbf{R}, t) = E_n(\mathbf{R}, t) \Psi_n(\mathbf{R}, t)$ に代入し、時間依存断熱状態 $n = 0, 1, 2, \dots$ の波動関数 $\Psi_n(\mathbf{R}, t)$ とレーザー電場により変形した時間依存断熱 PES $E_n(\mathbf{R}, t)$ を求める[4]。着目する $E_n(\mathbf{R}, t)$ が原子核に及ぼす力を求めることでレーザー誘起化学反応の MD 計算が可能である。今回我々が開発した時間依存断熱状態 DFTB/MD 法は、ナノカーボンの化学反応動力学を半定量的に表現できる SCC-DFTB 法[5]のハミルトニアン $H_{\text{DFTB}}(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ を $H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ として用いることで、カーボンナノチューブ等の大型ナノカーボンのレーザーパルス誘起ダイナミクスを効率良く計算できる。なお、今回の計算では時間依存断熱電子基底状態 ($n = 0$) のみを考慮した。

3. 結果と考察

直線偏光 (z 軸偏光) のガウス関数型パルス (半値幅 $T_p = 70$ fs, ピーク強度 $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm 2 , 中心波長 $\lambda = 1800$ nm) を C_{60} に 1 つ照射した時のトラジェクトリのスナップショットを図 1 に示す.

この時 C_{60} が偏長・扁平構造を交互に取る $h_g(1)$ モード (調和振動数 270 cm $^{-1}$) が主に励起された (図 1). トラジェクトリのパワースペクトル (図 2, 実線) もこの結果を支持する. また, $T_p = 30$ fs (図 2, 点線) とした場合は, 550 cm $^{-1}$ 付近の $a_g(1)$ モード (調和振動数 566 cm $^{-1}$) の相対ピーク強度が $T_p = 70$ fs の時よりも高くなっている. 以上の結果は我々が最近報告した DFT 法 (B3LYP/3-21G 法) に基づく同様な MD 計算 (DFT/MD 法) の結果 [3] と良く一致した. また, 表 1 に示すように, 近赤外パルスとの相互作用によって C_{60} に注入される振動エネルギー $E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$ は DFT/MD 法による結果 ($E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$) [3] と半定量的に一致した. さらに, 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法による MD 計算の所要時間は DFT/MD 法よりも 2 桁ほど少ないことがわかった.

以上より, 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法は低い計算コストで DFT/MD 法によるナノカーボンの近赤外フェムト秒パルス誘起振動励起ダイナミクスの結果を半定量的に再現できる有効な手法だといえる. 当日は DFT/MD 法の結果 [3] と比較しながら, 2 つのガウス関数型パルスを変えて照射した場合の振動ダイナミクスも含めてより詳細に議論する予定である.

参考文献 : [1] R. Stöhr *et al.*, *ACS Nano* **5**, 5141–5150 (2011); [2] T. Laarmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058302 (2007); [3] N. Niitsu, K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012); [4] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019–8031 (2003); [5] M. Elstner, *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260-7268 (1998).

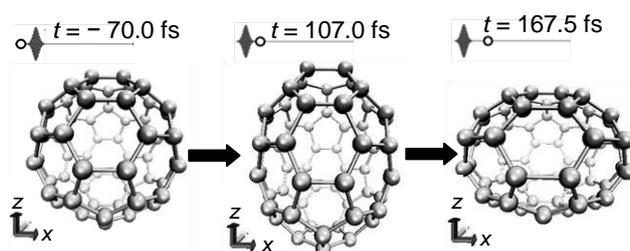


図 1 : 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法を用いて計算された z 軸偏光近赤外フェムト秒パルス ($T_p = 70$ fs, $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm 2 , $\lambda = 1800$ nm) による C_{60} の非共鳴振動ダイナミクスのスナップショット. パルス強度が極大になった時間を $t = 0.0$ fs と定義した. C_{60} が偏長・扁平構造を交互に取る $h_g(1)$ モード (調和振動数 270 cm $^{-1}$) が主に励起されている.

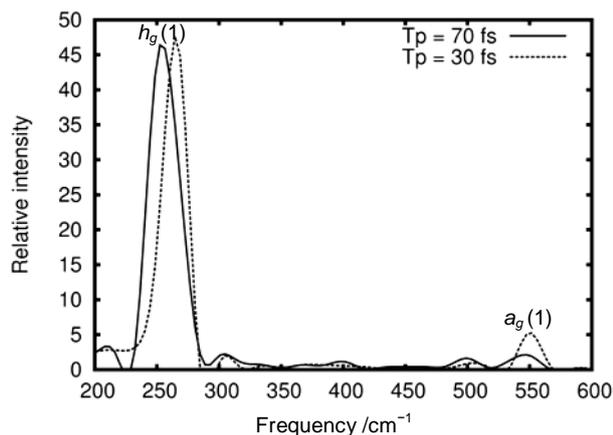


図 2 : 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法によるトラジェクトリのパワースペクトル. $T_p = 70$ fs (実線) と $T_p = 30$ fs (点線) の双方で 250 cm $^{-1}$ 付近の $h_g(1)$ モードが強く励起されている.

表 1 : ガウス関数型近赤外フェムト秒パルスによって C_{60} に注入された振動エネルギー E_{in} : DFTB/MD 法 ($E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$) と DFT/MD 法 ($E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$) [3] の比較

T_p / fs	$E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$ / eV	$E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$ / eV [3]
30	16	19
70	20	30

光励起による C_{60} フラーレンの解離ダイナミクスのシミュレーション
 (東北大院理¹, 東北大多元研²) 中村 堯祉¹, 新津直幸¹, 菅野学¹, 河野裕彦¹, 上田潔²
 Simulation of the fragmentation dynamics of photoexcited
 C_{60} fullerene

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, Institute of Multidisciplinary Research for
 Advanced Materials, Tohoku University²) Takashi Nakamura¹,
 Naoyuki Niitsu¹, Manabu Kanno¹, Hirohiko Kono¹, Kiyoshi Ueda²

【序】近年、高強度レーザーパルスを用いて分子の反応を制御する実験が行われている。フラーレン C_{60} では光子エネルギーやパルス長を変化させることにより、イオン化と解離などの過程を制御できることが実験的に知られている。例えば、波長800 nm程度の近赤外レーザーを用いた場合、パルス長が5 psでは様々な解離生成物が得られるが、パルス長が25 fsと短い場合は多価カチオンが生成し、解離は抑制される [1]。一方、X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた場合は内殻軌道から電子がイオン化され、その後の電子再配置によってオーグジュイオン化が起こり、多価イオン化すると考えられている。さらにイオン化後の親カチオンは余剰振動エネルギーを持つため、近赤外レーザーでは観測できなかった12価を超える超多価カチオンの解離が観測できるようになると考えられている。近赤外レーザーによる励起の場合とは異なり、XFELでは親カチオンの余剰エネルギーを見積もることができる。本研究では、XFELにより高い余剰エネルギーを持った C_{60} の多価カチオンからフラグメントが解離する動力学過程を理論計算により調べた。

【手法】 C_{60}^{8+} , C_{60}^{10+} , C_{60}^{12+} を構造最適化し、様々な余剰振動エネルギーに対して計算を行い、解離ダイナミクスの価数・エネルギー依存性を調べた。また、XFELによるイオン化を想定して C_{60}^{8+} に40, 80 eV、 C_{60}^{10+} に50, 100 eV、 C_{60}^{12+} には60, 120 eVの初期エネルギーを与え同様に計算を行った。これらのダイナミクス計算には密度汎関数緊密結合(Density-Functional Tight-Binding; DFTB)法を用いた。

【結果・考察】いずれの価数においても初期エネルギーに依存した数種類の解離パターンが確認された。低いエネルギー(40~60 eV)を与えた場合、振動励起に伴うStone-Wales(SW)転位(Fig. 1) [2]及びその後の C_2 の脱離が観察された。 C_2 の脱離には数百ps~数nsの時間を要した。 C_{60}^{n+} ($n=8, 10, 12$)の安定構造とSW転位後の構造のエネルギー差は数eV程度であり、余剰エネルギーは十分に大きい。 C_2 の脱離までにSW転位は複数回起こっており、頻度が高いほど脱離が早かった。通常、フラーレンの五員環は孤立五員環則により隣り合わないが、SW転位が起こることによりこの束縛が破れ構造

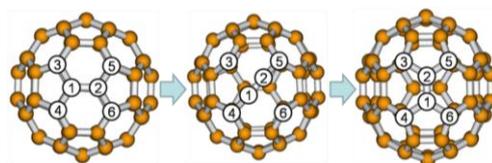


Fig. 1 低エネルギー時(40~60 eV)に見られたStone-Wales転位. ①-②の結合が90°回転し、構造が変化する.

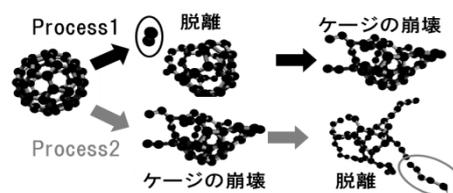


Fig. 2 高エネルギー時(80~120 eV)に見られた C_{60}^{n+} ($n=8, 10, 12$)の2パターンの解離過程

に歪みが生じ不安定化する。脱離時間とSW転位の頻度に相関が見られるのはこのためと考えられる。

高いエネルギー(80~120 eV)を与えた場合、フラグメントの脱離に加え低エネルギー時には見られなかった球形ケージの崩壊が確認された。Fig. 2のように脱離→崩壊と、崩壊→脱離の2種類の解離プロセスが観察され、ケージの崩壊は中性C₆₀に70 eV以上のエネルギーを与えた場合においても確認されている [3]。ケージの崩壊は数ps~数十ps程度で起こった。崩壊時間はエネルギーの上昇に伴い短くなっていったが、価数への依存性は見られなかった。今後クーロン反発の効果により正確に見積もれる計算方法を用いることで、崩壊の価数に対する依存性を評価する。

高エネルギーを与えた場合、いずれの価数・エネルギーにおいても主な解離生成物はC₂であった。フラグメントの脱離時間はエネルギーの上昇に伴い短くなる傾向にあった。また脱離時間の分散もエネルギーの上昇に伴い小さくなっていくことが確認された。より高いエネルギーを与えた場合、解離がFig. 2のProcess2に偏るため、このような結果が得られたものと思われる。またFig. 3にC₆₀ⁿ⁺(n=8, 10, 12)から最初に脱離したフラグメントの分布を示した。

エネルギーと価数が大きくなるにつれて、フラグメントサイズの分布に広がりが生じていることが分かる。これは球形ケージの崩壊後に脱離が起こった場合、大きなフラグメントが脱離しやすいことが原因であると思われる。C₆₀、C₇₀等のフラーレンに大きなエネルギーを与えた場合、エネルギーの上昇に伴いC₂~C₅程度の小さなフラグメントの生成量が増大することが確認されている [4]。多段階の解離も確認されており、本研究においても解離後の親カチオンやフラグメントのダイナミクスを追跡する。

当日の発表ではエネルギーや価数を変えた結果についても報告し、それらへの依存性について詳細に議論する。また、フラグメントの持つエネルギー等についても報告する。

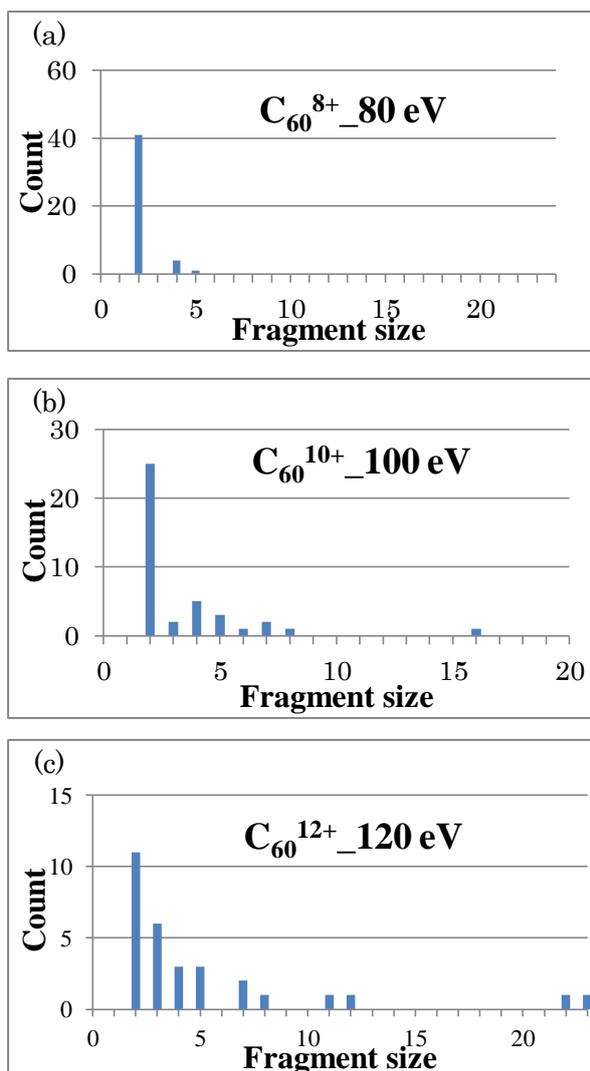


Fig. 3 C₆₀ⁿ⁺ (n = 8, 10, 12)に 80, 100, 120 eV を与えた際のフラグメント分布. (a) C₆₀⁸⁺に 80 eV, (b) C₆₀¹⁰⁺に 100 eV, (c) C₆₀¹²⁺に 120 eV を与えた。

- [1] I. V. Hertel et al., *Adv. At.Mol. Opt. Phys.* **50**, 219 (2005).
 [2] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
 [3] N. Niitsu et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012)
 [4] T. A. Beu et al., *Phys. Rev. B* **83**, 024103 (2011).

3P-126

ケイ素・炭素混合ベンゼン原子価異性体に関する理論的研究

(群馬大学) 召田温美, 工藤貴子

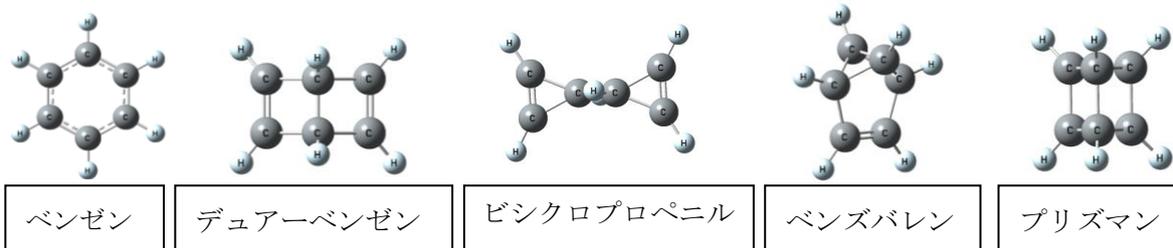
A Theoretical Study of the Valence Isomers of the Mixed Si/C-Benzene

(Gunma Univ.) Atsumi Mesuda, Takako Kudo

【序論】

ある一つの分子骨格中に炭素とケイ素が混在する場合、炭素とケイ素の割合とその性質の推移との関係はどうなっているのだろうか？本研究ではこの素朴な疑問の答えを得るため、ベンゼンの原子価異性体を取り上げた。

C_6H_6 で表される化合物には、有機化学で有名なベンゼンを含め計 5 つの原子価異性体が存在する（下図）。それぞれ、芳香族性を持つと言われているベンゼン、二重結合を二つ持つデュアーベンゼンとビシクロプロペニル、二重結合を一つ持つベンズバレン、そして単結合のみから構成されるプリズマンである。この骨格の炭素を順次ケイ素で置換し、その構造や安定性の変化を *ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法計算により調べた。



【計算方法】

$Si_nC_{6-n}H_6$ ($n=1\sim 6$) で表される炭素・ケイ素混合ベンゼン原子価異性体の内、考えられる全ての組み合わせの分子構造を HF/6-31G(d) および B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで構造最適化し、基準振動解析により平衡構造であることを確認した。また、各異性体構造の相対安定性を支配する因子を明らかにするため、ベンゼン型異性体の共鳴安定化エネルギーおよび各異性体のひずみエネルギーを *homodemotic reaction energy* 計算から見積もった。更に、ベンゼン型異性体については、芳香族性の指標の一種である NICS 値の計算を B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで行った。NICS 値は環の重心からの距離依存性を調べた結果、環の重心およびそこから 0.8 Å 離れた場所の二カ所での値を採用した。尚、プログラムは Gaussian03 を使用した。

【結果と考察】

ここでは、ベンゼン型およびプリズマン型異性体のみについて述べ、他の異性体については当日発表する。

ベンゼン型異性体

全ての組み合わせの構造が得られた。下の図1は、ベンゼンの相対エネルギーと構造である。また、環構造の変化としては、Cの多い系では平面構造を取っていたが、Siが多く連なっているものは、非平面の構造であった。

ベンゼン系に関しては、共鳴安定化エネルギーの計算と NICS 値計算を行った。その結果、共鳴安定化エネルギー計算では、全体的に相対エネルギーと相関関係を得られた。一方、NICS 値は一般には負の値が大きいと芳香族安定化が大きいとされているが、NICS 値が小さいにも関わらず、エネルギーが不安定であったため、相対エネルギーとあまり良い相関関係は見られなかった。表1は、NICS 値の結果である。

プリズマン型異性体

プリズマン型異性体についても全ての組み合わせの構造が得られた。この系では、プリズマンは、三員環アルカン 2つと、四員環アルカン 3つの構成要素があるので、今回、三員環と四員環のひずみエネルギーを計算した。

その結果、プリズマンの安定要素は、炭素の多い系では三員環、ケイ素の多い系では、四員環と相関関係が見られた。また、炭素・ケイ素半分の、 $C_3Si_3H_6$ の系では、その中間の結果を得られた。これは、三員環アルカンのひずみエネルギーは、炭素を含む三員環アルカンの方がケイ素を含む三員環アルカンよりも安定であり、反対に四員環アルカンは、ケイ素を含む四員環アルカンのひずみエネルギーの方が炭素を含む四員環アルカンのひずみエネルギーより小さいため、より安定な方のひずみエネルギーに支配されていると考えられる。

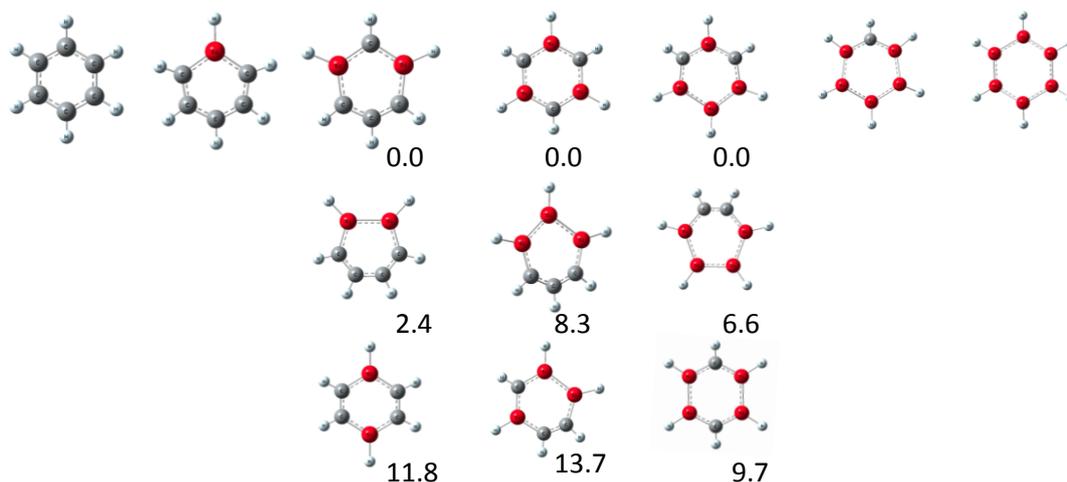


図1 ベンゼン型異性体の相対エネルギー(kcal/mol)
計算レベル B3LYP/6-311+G(d,p)

表1 ベンゼン型異性体のNICS値 計算レベル B3LYP/6-311+G(d,p)

構造													
相対エネルギー (kcal/mol)			0.0	2.4	11.8	0.0	8.3	13.7	0.0	6.6	9.7		
NICS (0.0 Å) (ppm)	-7.942	-7.767	-7.120	-9.288	-7.719	-6.947	-10.003	-8.599	-7.109	-10.728	-9.976	-10.988	-11.420
NICS (0.8 Å) (ppm)	-10.556	-9.102	-7.464	-9.737	-8.190	-6.280	-9.746	-8.253	-6.277	-10.010	-9.259	-10.674	-10.581

イオン液体中のイオン間ダイナミクスと

動的不均一性に関する理論的研究

(分子科学研究所) 石田 干城

Molecular Dynamics Study of Dynamical Properties in Ionic Liquids

(Institute for Molecular Science) Tateki Ishida

【序】

陽・陰イオンの組み合わせからなるイオン液体はイオンのペアを変えることで様々な種類のものを合成することが可能である。したがって、様々な用途に応じたイオン液体を“設計”することを可能にするという目標に向けて、多種多様な研究が行われてきている。特に、イオン液体に関する理論的研究は実験研究の進展と共に近年、急速にその重要性を増してきている。

イオン液体の“設計”に向けての重要な点の一つと考えられるものとして、イオン液体の多様な特性を理解することが挙げられる。イオン液体の多様な特性には液体構造などを含む静的な挙動に関するもの、また緩和過程や動的不均一性などの動的な挙動がある。これらの内で特にイオン間の相互作用、つまりイオン間ダイナミクスに影響をうけると考えられる動的挙動はイオン液体の性質を如実に表わすものであり、通常の液体や従来の熔融塩とは明らかに異なる性質の解明への鍵となる。動的な挙動を理解することはイオン液体の特性のコントロールという大きなステップとなることは明らかであり、その解析が望まれる。

我々はこれまでも分子レベルでの理論的解釈を行うためにシミュレーションによる研究を進めてきた。イオン液体中における陽・陰イオン間の相互相関の解析や、イオン間での運動量移動とその際のイオン間ダイナミクスの追跡から、イオン液体中でのいわゆる「かご効果」についての解析を行い、さらに分極効果により「かご効果」が減少する傾向があることを初めて明らかにした。

これらのイオン間ダイナミクスは比較的短時間の領域 (~ 1 ps) での相互相関関数を解析することで可能となるが、それに続く **sub-diffusive region (regime)** と呼ばれる領域から拡散領域へとわたる時間領域においてはさらに動的不均一性と呼ばれる動的挙動が出現し得ると言われ、この時間領域での緩和過程は時にはナノ秒オーダー以上にも及ぶ。多くの通常液体では過冷却状態において出現するとされるこのような動的挙動がイオン液体では室温において現れ得ることが近年のシミュレーションによる研究からも示唆されてきており、系統的な研究と解析が必要とされてきている。以下では、これらの課題に対して本研究で行ったこ

とに関して述べる。

【イオン間ダイナミクスと動的不均一性についての理論的研究】

分子動力学シミュレーションによる手法を用い、イオン間ダイナミクス、及び動的不均一性に関する解析を行った。具体的には対象とするイオン液体の系として、[BMIm][NTf₂]を含む数種類の系を選び、分子動力学シミュレーションを実行した。シミュレーション結果から、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの速度などに関する相関関数を求め、また角運動量相関関数、中間散乱関数や non-Gaussian parameter の計算を行った。これらの解析から、イオン間のダイナミクスに関してより分子描像を捕えた解析を可能とした。加えて、動的不均一性と空間的相関構造の関係についても研究を行った。

解析結果から、「かご効果」が顕著であるとされる短時間領域でのイオンの挙動はイオン間ダイナミクスを大きく反映するものであり、対称性なども含めたイオンの形状にも依存すること分かった。さらに、室温においてイオン液体は顕著な動的不均一性を示し、その緩和過程は数十ナノ秒のオーダーに及ぶことが示された。また、これらの遅い緩和過程は陽・陰イオンの拡散過程に大きく影響を及ぼすことが分かった。

【参考文献】

- (1) “Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions”, T. Ishida. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, pp.454-462 (2011).
- (2) “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, In *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; Accepted.

テトラシアニド金属錯体とメチルビオロゲンからなる結晶の吸収スペクトル解析
(立教大理¹, お茶大理²)

小嶋亮平¹, 森寛敏², 望月祐志¹, 上之原和佳¹, 松下信之¹

Spectral analysis of crystals composed of $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M=Pt, Pd, Ni$) and Methylviologen
(Rikkyo University¹, Ochanomizu University²)

Ryohei Kojima¹, Hirotohi Mori², Yuji Mochizuki¹, Waka Uenohara¹, Nobuyuki Matsushita¹

【序】テトラシアニド金属錯体 ($[M(CN)_4]^{2-}$ ($M=Pt, Pd, Ni$)) 及びメチルビオロゲン (MV^{2+}) は、Ni 錯体を除き孤立系においては可視領域に吸収スペクトルが存在しない、しかし、無色である Pt・Pd 錯体とメチルビオロゲンを組み合わせることで、有色結晶が得られることが報告されている。また、同一構造ながら、色が異なる結晶が得られる場合があることも明らかとなっている。しかし、同一構造錯体が異なる光学的特性を示す原因は解明されておらず、我々は各種テトラシアニド金属錯体とメチルビオロゲンを組み合わせた結晶について励起状態計算を行い色の発現機構の理論的解析を行った。この要旨では、Pt 錯体の場合についてまとめる。

【計算】単体 (孤立系) である $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M=Pt, Pd, Ni$), MV^{2+} , MV^+ 、及び一対の $[M(CN)_4]^{2-}$ と MV^{2+} の系 ($[M(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$) を系統的に計算した。構造は $[M(CN)_4]^{2-}$ では LC-BLYP で構造最適化し、 MV^{2+} , MV^+ , $[M(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$ では $MV[M(CN)_4]$ 結晶の X 線結晶構造解析で得られた実験値を用いた。励起状態計算は SF/SO-CASPT2 (スピン軌道相互作用の有無) で行い、基底関数は、Pt, Pd, Ni は内殻省略近似基底の一種である MCPtzp を使用し、それ以外の原子は cc-pVDZ を用いた。また、アニオンである $[M(CN)_4]^{2-}$ では電子の広がりを考慮し、diffuse 関数を含んだ基底 (MCPtzp+, aug-cc-pVDZ) を使用した。

【結果と考察】

・ $[Pt(CN)_4]^{2-}$

Fig.1 に $[Pt(CN)_4]^{2-}$ の 8 電子 5 軌道の活性空間を用いた計算結果と吸収スペクトルを重ねた図を示す。

計算から得られた理論スペクトルと実験の吸収スペクトルの波長領域が一致していることがわかる。この理論スペクトルについて解析を行うと、スピン軌道相互作用によって軌道が混合し各状態を構成していることがわかった。

・ $[Pt(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$

Fig.2 に $MV [Pt(CN)_4]$ の単結晶偏光吸収スペクトルと $[Pt(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$ の SO-CASPT2 計算結果との比較を示す。また、Table.2 に SO-CASPT2 の解析結果、

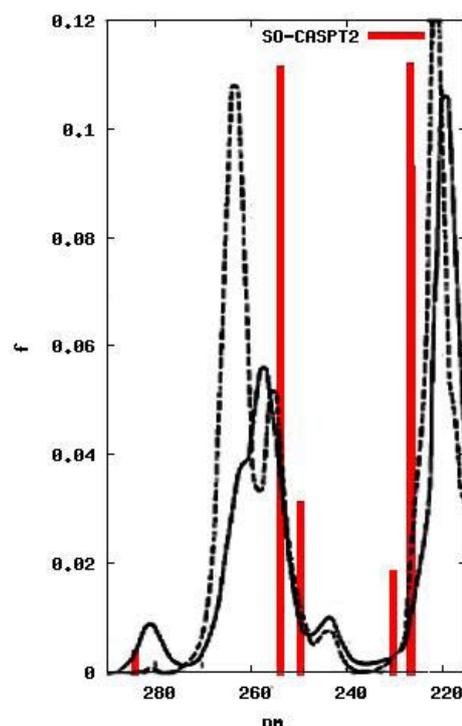


Fig.1 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 実験¹・理論スペクトル

Table.3 に SO-CASPT2 の状態を構成する SF-CASPT2 の波動関数キャラクターを示した。SF-CASPT2 の各番号は SO-CASPT2 の各状態を構成する波動関数キャラクターに対応している。

Fig.2 から理論スペクトルと吸収スペクトル(a)の立ち上がりと一致していることがわかり、可視領域で得られている理論スペクトルの解析を行うと、吸収スペクトルは [Pt(CN)₄]²⁻ (供与体) から MV²⁺ (受容体) への電荷移動励起であることがわかった。また、同一構造ながら色が異なる結晶については MV⁺で可視領域での吸収スペクトルを示す状態遷移で説明可能である。

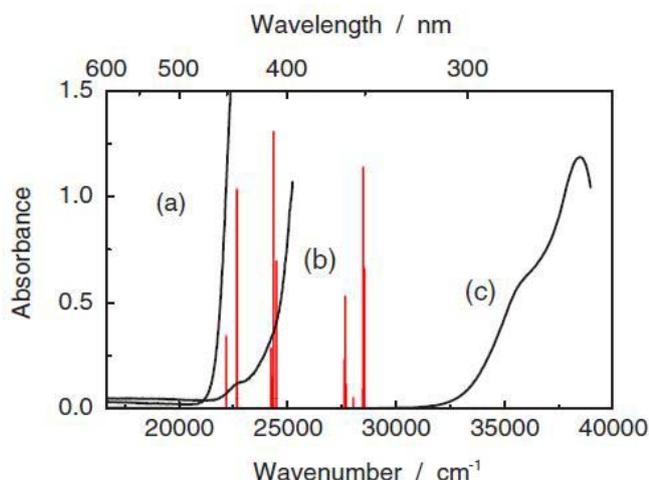


Fig.2 MV[Pt(CN)₄]スペクトル²と計算値

(a) $E //$ DA カラム (b) $E \perp$ DA カラム

(c) 水/DMF 混合溶液中

Table.1 SO-CASPT2 計算結果

eV	cm ⁻¹	nm	f	波動関数キャラクター									
0.00	0			1	100%								
2.74	22070	453	6.11E-04	6	78%	7	7%	3	7%	8	3%	2	3%
2.74	22086	453	6.59E-06	6	80%	7	11%	8	8%				
2.74	22134	452	5.65E-03	6	81%	4	7%	8	5%	7	4%	3	2%
2.80	22620	442	1.72E-02	2	73%	7	15%	8	9%	6	2%		
3.00	24212	413	4.68E-03	7	36%	8	25%	3	22%	9	13%	4	2%
3.01	24246	413	2.40E-03	8	38%	7	34%	9	14%	3	11%	5	1%
3.01	24310	411	2.18E-02	7	45%	8	20%	4	19%	9	9%	5	5%
3.03	24457	409	1.16E-02	8	37%	7	18%	4	16%	9	15%	3	10%
3.42	27612	362	3.75E-03	7	33%	9	33%	3	9%	8	8%	6	7%
3.43	27670	361	8.74E-03	9	34%	7	31%	8	17%	4	9%	6	7%
3.43	27697	361	1.79E-03	9	36%	7	29%	8	20%	4	7%	2	5%
3.48	28035	357	7.69E-04	8	34%	3	30%	6	15%	9	8%	5	6%
3.53	28463	351	1.49E-03	9	47%	8	29%	6	11%	7	10%	4	2%
3.53	28491	351	1.90E-02	9	46%	4	25%	6	11%	8	9%	7	8%
3.54	28568	350	1.10E-02	9	41%	8	25%	2	13%	7	12%	3	4%
3.57	28828	347	4.53E-04	5	78%	8	12%	7	4%	6	3%	3	2%

Table.2 SF-CASPT2 波動関数キャラクター

波動関数キャラクター						
1	22220000	93%	22u2000d	2%	222u00d0	2%
2	22u200d0	96%	222u00d0	2%	22u2000d	1%
3	2u2200d0	90%	u22200d0	9%		
4	222u00d0	94%	22u200d0	3%	22220000	1%
5	u22200d0	90%	2u2200d0	9%	222u00d0	1%
6	22u200u0	99%				
7	2u2200u0	78%	u22200u0	13%	222u00u0	9%
8	222u00u0	90%	2u2200u0	9%	u22200u0	1%
9	u22200u0	86%	2u2200u0	13%		
10	22u2000u	83%	22u20u00	17%		

※赤は 1 重項状態

黒は 3 重項状態

u,d,2 は α スピン, β

スピン, 電子対

¹ C. D. Cowman, H. B. Gray, *Inorg Chem.*, 15, 11, (1976), 2823.

² D. Shiota, N. Matsushita *Chem. Lett.* 37,(2008),399.

3P129

エチレンおよびベンゼン誘導体のH/D同位体化学シフトに関する理論的研究

(金城大・医療健康¹, 金城大・社会福祉², 北陸先端大院・ナノセンター³)

杉森 公一¹, 川辺 弘之², 島原 秀登³

Theoretical investigation of H/D isotope-induced chemical shift in ethylene and benzene derivatives

(Faculty of Health Sciences, Kinjo Univ.¹, Faculty of Social Work, Kinjo Univ.², Nano Material Technology Center, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)³)

Kimikazu Sugimori¹, Hiroyuki Kawabe², Hideto Shimahara³

【序】 重水素置換に代表される同位体効果は、分子の平均構造や熱力学的諸量、反応速度に影響を与える。それらの理論的解析や帰属に、分子軌道 (MO) 法や密度汎関数 (DF) 法などによる量子化学計算は強力な方法の 1 つである。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重いため静止した状態 (断熱状態) にあるとする Born-Oppenheimer (BO) 近似に依っており原子核の量子性・質量は露に考慮されない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化に伴う分子物性変化の予測には、分子振動の非調和性の考慮や、波束ダイナミクス・量子モンテカルロ法による取扱いが要求される。多分量量子化学理論により核の波動関数を含む量子化学計算の試みもあり、同位体効果の関与する磁気的分子物性へも適用されている [1-2]。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる化学シフトにも同位体効果が影響し、数 ppb のわずかな同位体シフト (isotope shift) が生じる。Jameson らは、*ab initio* 法によって化学シフトの同位体効果を予測した [3]。同位体置換による分子構造変化の影響はポテンシャルエネルギー曲面 (PES), 磁気遮蔽定数曲面 (MSS) 上の変化として表すことができる。最近、我々は二原子分子 H₂/HD, HCl/DCl, NaH/NaD の 1 次元 PES を用い、Morse 非調和振動子の解析的振動波動関数のボルツマン分布から平均構造 (平均結合長) を求め、有限温度下での同位体シフトの理論計算を報告した [4]。

本研究では、エチレンおよびベンゼン誘導体における重水素置換による同位体化学シフトについて理論的に研究する。

【計算方法】 モデル分子として C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆ の重水素置換体を対象とする。2 置換体までを考えたエチレンの例を Figure 1 に示した。核の伸縮振動運動に由来する核間距離 R の偏位のみを考慮する (Figure 1 の例では、 R_2 および R_4 が重水素置換による核間距離に対応するが、すべての R の偏位を考慮する)。まず、X-H (X=C, N, O) 原子間距離に対する PES $V(R)$ とこれに伴って変化する MSS $\sigma(R)$ を求める。次に、得られた PES を Morse ポテンシャル $V_{\text{Morse}}(R)$ にフィッティングし平衡核間距離 R_e , 解離エネルギー D_e , 曲率 α を求める。得られた Morse ポテンシャルから振動波動関数の解析解 $\Psi_\nu(R)$ (ν は振動準位) が得られ、核間距離 R との期待値 $\langle \Psi_\nu(R) | R | \Psi_\nu(R) \rangle$ によって平均核間距離 $\langle R \rangle$ が求められる。 $\sigma(R_e)$ と $\sigma(\langle R \rangle)$ の差が核

振動に由来する効果に相当し、 $\sigma(\langle R_{X-H} \rangle) - \sigma(\langle R_{X-D} \rangle)$ が1次の同位体シフト (primary isotope effect) $^1\Delta$ となる。なお、重水素置換の部位から化学結合を介してさらに1つ離れた原子の時期遮蔽定数 σ の変化は、2次の同位体シフト (secondary isotope effect) $^2\Delta$ と呼ぶ。Figure 1のモデル**1**では、C-1位の σ 変化は $^1\Delta$ であるがC-1位に結合したHとC-2位では $^2\Delta$ となる。

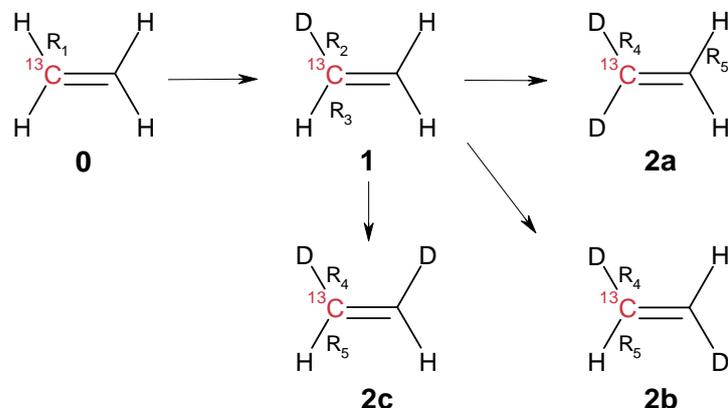


Figure 1. H/D isotopomers and isotopologues of ethylene molecule.

計算方法としてDF法(B3LYP汎関数), Coupled-Cluster Singles and Doubles(CCSDF)法を用いた。NMR計算にはGauge-Independent Atomic Orbital(GIAO)法[5], 基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系 cc-pVTZ, 電子状態計算には Gaussian 09[6]および CFOUR ver.1.2[7]を用いた。

【結果】 B3LYP, CCSD/GIAOによる結果の一部をTable 1に示す。平衡距離での ^{13}C 遮蔽定数[ppm], Morse振動波動関数から得た平均距離での ^{13}C 遮蔽定数[ppm], 同位体シフト[ppb]を示す。bond orderの増加によって $^1\Delta$ は減少し, 実験結果[8]の傾向とも一致する。ただし, エチレンでの過小評価は, 高次の同位体シフトを求める際に顕著に影響する。構造変化と電荷分布に関連付けた詳細な議論は当日報告する。

Table 1. Calculated NMR shielding tensor σ (isotropic value) [ppm] at the equilibrium distance R_e , the average distance and their isotope shift $^1\Delta$ [ppb] by using GIAO/CCSD/cc-pVTZ ($T = 300$ K).

Isotopomer	$\sigma_{\text{C1}}(R_e)$	$\langle \sigma_{\text{C1}} \rangle^T$	Δ_{C1}	Exp.[8]
0d ethylene	74.045	74.967	0	0
1d ethylene	74.045	75.113	-146	-274
0d ethane	188.257	185.028	0	0
1d ethane	188.257	185.294	-266	-284
0d benzene	67.235	67.716	0	0
1d benzene	67.235	66.867	-151	-283

【参考文献】

- [1] Y. Kita and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **912**, 2-4 (2009).
- [2] Y. Kita, T. Udagawa, and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156-1157 (2009).
- [3] A. C. de Dios and C. J. Jameson, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1-69 (1994).
- [4] K. Sugimori and H. Kawabe, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 2989-2995 (2010).
- [5] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [7] J. F. Stanton, J. Gauss *et al.*, CFOUR Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, version 1.2.
- [8] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).

3P130

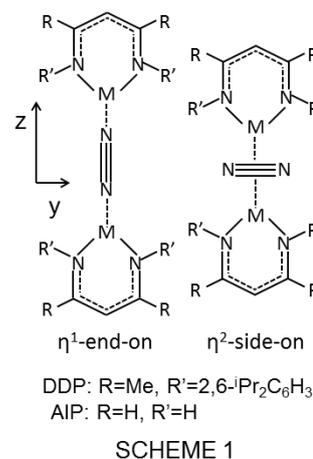
異種金属原子による窒素分子を挟んだ逆サンドイッチ型錯体の 電子構造に関する理論的研究

(京大福井謙一研セ) 中垣 雅之, 榊 茂好

Theoretical Study of Inverted Sandwich Type Complexes of Hetero Transition Metals Bridged by N₂

(Kyoto univ. FIFC) Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki

【緒言】β-ジケチミナト骨格を有する DDP (DDPH = 2-{(2,6-diiso-propylphenyl)amino}pent-2-en; SCHEME 1)が配位した金属錯体は、有機分子を挟んだ逆サンドイッチ型二核錯体(ISTC)を形成する。これら ISTC は金属原子やサンドイッチされる分子の種類によって多様なスピン状態をとり¹、その理解は理論化学のみならず材料科学の面からも興味深い。窒素分子を挟んだ錯体は特に興味深く、Cr 錯体では窒素分子は η²-side-on で配位し 1 重項状態が最安定であるが¹、Fe 錯体では窒素分子は η¹-end-on で配位し 7 重項状態をとる²。これまでの研究で、金属の種類による構造・スピン状態の違いが、電子配置の違いによる金属原子 - 窒素分子間の結合の違いに起因することを明らかにして来た。Cr 原子と Fe 原子では窒素分子との結合の性質が大きく異なることから、その Cr-Fe 異核錯体の電子状態は興味深い。本研究では Cr, Mn, Fe 原子を組み合わせた異核錯体の理論計算を行い、スピン状態及び窒素分子の配位構造の違いを検討した。



【計算方法】DDP の置換基を水素原子に置き換えた AIP (AIPH = 1-amino-3-imino-prop-1-ene; SCHEME 1)を配位子とした錯体、(μ-N₂)[M₁(AIP)][M₂(AIP)]₂ {(M₁,M₂) = (Cr, Mn),(Cr, Fe), (Mn,Fe)}の各スピン状態について、CASSCF 法を用いて構造最適化を行い、CASPT2 法を用いてスピン状態の相対安定性を評価した。CASSCF 法の active space には、金属原子の 3d 軌道と窒素分子の 2 つの π* 軌道を用いた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。AIP の N 原子には aug-cc-pVDZ を、その他の原子には cc-pVDZ を用いた。

【結果及び考察】(μ-N₂)[Mn(AIP)][Fe(AIP)]及び(μ-N₂)[Cr(AIP)][Fe(AIP)]のスピン状態の相対エネルギーを表 1 に示す。(μ-N₂)[Mn(AIP)][Fe(AIP)]では 8 重項が安定である。Mn と Fe の等核錯体はともに高スピン状態(Mn:9 重項, Fe:7 重項)が安定であり、窒素分子との結合も類似している。CASSCF 法の結果から異核錯体においても等核錯体と同様の電子状態であることが示された。また、η¹-end-on 配位が η²-side-on 配位よりも 1.7 kcal/mol 安定であり、その値は Mn 錯体(-0.2 kcal/mol)と Fe 錯体(3.6 kcal/mol)のほぼ平均となっている。

(μ-N₂)[Cr(AIP)][Fe(AIP)]ではエネルギーの近い 2 つの電子状態が存在する。B₁ 状態は 1

重項状態から9重項状態までが近い値をとり、 η^2 -side-on 配位が η^1 -end-on 配位に比べて非常に安定である。一方 η^2 -配位の A_2 状態、 η^1 -配位の B_2 状態では3重項から7重項までの3つのスピン状態のみが近い値をとる。これらの状態では η^2 -side-on 配位と η^1 -end-on 配位のエネルギー差が小さい。 η^2 -配位の 9B_1 状態が最も安定であるが η^1 -配位の中では 7B_2 状態が安定であり、エネルギー差も小さい。

表1 スピン状態の相対エネルギー(kcal/mol)

	$(\mu\text{-N}_2)[\text{Mn}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$		$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$				
	η^1 -end	η^2 -side	η^1 -end		η^2 -side		
multiplicity	A_2 state	B_2 state	multiplicity	B_2 state	B_1 state	A_2 state	B_1 state
10tet	26.5	12.1	9tet	19.8	12.8	15.1	0.0
8tet	0.0	1.7	7tet	2.7	13.8	2.6	1.0
6tet	5.7	6.4	5tet	4.1	14.4	2.2	1.8
4tet	9.6	9.7	3let	4.8	14.9	1.4	2.2
2let	20.2	16.8	1let	13.6	15.0	16.8	2.2

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$ の CASSCF 法によって得られた自然軌道のうち、金属-窒素分子間の結合に関係する d_{yz} 軌道、 d_{xy} 軌道、 N_2 の π^* 軌道から形成される5つの軌道を図1に示す。 B_1 状態は Cr 二核錯体の電子状態に近く、金属原子の d_{yz} 軌道と N_2 の π^*_z 軌道からなる $\pi(yz)$ 結合のみをもつ。 $\text{Fe-}d_{yz}$ 軌道は非結合性軌道として1電子占有されていることから、Cr- N_2 間の方が Fe- N_2 間よりも結合が強い。一方、 η^2 - A_2 状態は Fe 二核錯体の電子状態に近く、 $\pi(yz)$ 結合に加え、 π^*_x 軌道 d_{xy} 軌道からなる $\delta(xy)$ 結合も存在する。非結合性軌道の Cr- d_{xy} 軌道、が1電子占有され $\delta(xy)$ 結合は Fe- N_2 側に局在かすることから、Fe- N_2 間の方が Cr- N_2 間よりも結合が強い。軌道相関図や局在化軌道を用いた、より詳細な考察に関しては当日報告する。

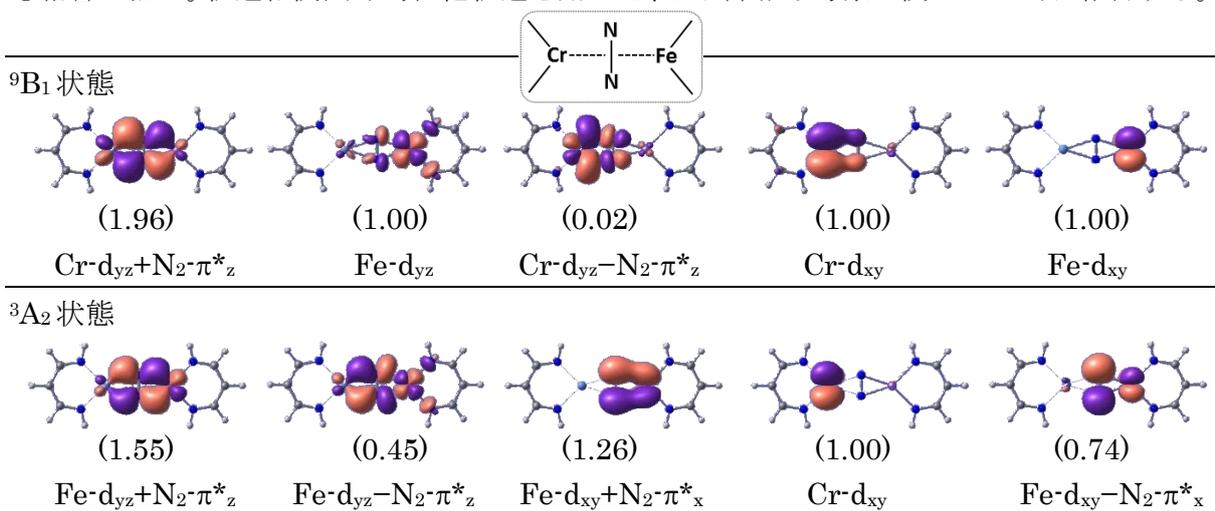


図1 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$ の CASSCF 自然軌道。左が Cr 原子、右が Fe 原子、()内は占有数を表す。

- [1] Y. I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 1191, **2012**, *116*, 2292.
 [2] W. H. Monillas et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090.
 [3] J. M. Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756.